ZEITSCHRIFT
für
PHYSIKALISCHE CHEMIE
STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

UNTER MITWIRKUNG
VON

ARRHENIUS-Stockholm, BECKMANN-Berlin, BERTHELOT-Paris, BREDIG-Karlsruhe, BRUHL-Heidelberg, COHEN-Utrecht, GOLDSCHMIDT-Kristiania, GULDBERG-Kristiania, GUYE-Genf, HABER-Berlin, HANTZSCH-Leipzig, HORSTMANN-Heidelberg, LANDOLT-Berlin, LE BLANC-Leipzig, LE CHATELIER-Paris, LEHMANN-Karlsruhe, MENDELEJEFF-St. Petersburg, MERCZYNSKI-St. Petersburg, L. MEYER-Tübingen, V. MEYER-Heidelberg, NERNST-Berlin, NILSON-Stockholm, NOYES-Pasadena, PETTERSSON-Stockholm, PFAUNDLER-Graz, RAMSAY-London, RAOULT-Grenoble, RICHARDS-Cambridge, SCHIFF-Florenz, SPRING-Lüttich, STORMANN-Leipzig, THOMSEN-Kopenhagen, THORPE-London, WAAGE-Kristiania, WALDEN-Rostock, WROBLEWSKI-Warschau
SOWIE ANDEREN FACHGENOSSEN

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND **J. H. VAN'T HOFF**

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN UND **C. DRUCKER**

---

111. BAND, 1./2. HEFT

MIT 36 FIGUREN IM TEXT

LEIPZIG
AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.
1924

Ausgegeben am 30. Juli 1924
Printed in Germany

Inhalt.

Seite

C. Drucker und *G. Riethof*, Untersuchungen über die Konstitution starker Elektrolyte. I. Kaliumchlorid, Natriumchlorid, Lithiumchlorid und Chlorwasserstoff. (Mit 9 Figuren im Text) 1

W. H. van de Sande Bakhuyzen, Zur Prüfung des Nernstschen Wärmetheorems. (Mit 2 Figuren im Text) 39

W. H. van de Sande Bakhuyzen, Die chemische Konstante von Wasserstoff 57

Wolfgang Ostwald, Zur Viskosimetrie kolloider Lösungen. (Mit 4 Figuren im Text) 62

M. Centnerszwer und *L. Andrusow*, Über die Dissoziation des Cadmiumkarbonats und eine neue Methode zur Bestimmung der Dissoziationsspannungen. (Mit 6 Figuren im Text) 79

Anton Skrabal und *Karl H. Mirtl*, Zur Hydrolysegeschwindigkeit der Acetale und Ketale 98

Anton Skrabal, *Erich Brunner* und *Hieronymus Airoldi*, Über die Hydrolysegeschwindigkeit der Mischacetale 109

J. Berger, Die van der Waalssche Zustandsgleichung und der flüssige Aggregatzustand. I. (Mit 1 Figur im Text) 129

Hugo Stintzing, Erwiderung auf die Bemerkungen des Herrn M. Siegbahn zu der Arbeit „Röntgenographisch-chemische Untersuchungen" 157

Bücherschau.

M. v. Smoluchowski, Abhandlungen über die Brownsche Bewegung und verwandte Erscheinungen . . . . . 1[illegible]

Joel H. Hildebrand, Solubility . . . . . 1[illegible]

Pfeiffer's

Neue Quecksilber-Dampfstrahlpumpe

Ganz aus Stahl – D. R. P. angemeldet

Saugleistung:

15 Liter bis zum Aussetzen jeder Entladung in **10 Sekunden** vom Vorvakuum ab.

Vgl. Technische Physik, 1922, Heft 12; Physikalische Zeitschrift, 1922, pag. 463.

*

Hochvakuum-Pumpen D. R. P.

Vakua bis 1/1000000 mm Hg, Saugleistung bis 60 cbm pro Stunde.

*

Liste No. 88 verlangen.

Arthur Pfeiffer, Wetzlar 14

Inhalt von Band 111.

Heft 1 und 2.

Ausgegeben am 15. Juli 1924.

Seite

C. Drucker und *G. Riethof*, Untersuchungen über die Konstitution starker Elektrolyte. I. Kaliumchlorid, Natriumchlorid, Lithiumchlorid und Chlorwasserstoff. (Mit 9 Figuren im Text) 1

W. H. van de Sande Bakhuyzen, Zur Prüfung des Nernstschen Wärmetheorems. (Mit 2 Figuren im Text) 39

W. H. van de Sande Bakhuyzen, Die chemische Konstante von Wasserstoff 57

Wolfgang Ostwald, Zur Viskosimetrie kolloider Lösungen. (Mit 4 Figuren im Text) 62

M. Centnerszwer und *L. Andrusow*, Über die Dissoziation des Cadmiumkarbonats und eine neue Methode zur Bestimmung der Dissoziationsspannungen. (Mit 6 Figuren im Text) 79

Anton Skrabal und *Karl H. Mirtl*, Zur Hydrolysegeschwindigkeit der Acetale und Ketale 98

Anton Skrabal, *Erich Brunner* und *Hieronymus Airoldi*, Über die Hydrolysegeschwindigkeit der Mischacetale 109

J. Berger, Die van der Waalssche Zustandsgleichung und der flüssige Aggregatzustand. I. (Mit 1 Figur im Text) 129

Hugo Stintzing, Erwiderung auf die Bemerkungen des Herrn M. Siegbahn zu der Arbeit „Röntgenographisch-chemische Untersuchungen“ 157

Bücherschau.

M. v. Smoluchowski, Abhandlungen über die Brownsche Bewegung und verwandte Erscheinungen 160

Joel H. Hildebrand, Solubility 160

Heft 3 und 4.

Ausgegeben am 5. August 1924.

A. Smits, Über den Einfluss intensiver Trocknung auf innere Umsetzungen. II. . . 161

J. Plotnikow, Photochemische Studien. XVII. Über die photochemische Oxydation von Jodwasserstoff. (Kritische Betrachtungen) 171

Friedrich Thiersch, Zur Kinetik gekoppelter Reaktionen. (Mit 5 Figuren im Text) 175

A. Frumkin, Phasengrenzkräfte an der Trennungsfläche gasförmig | flüssig. II. Teil. Adsorption und Lagerung der Moleküle aliphatischer Verbindungen. (Mit 3 Figuren im Text) 190

R. Zsigmondy, Über den Zerteilungszustand hochmolekularer Farbstoffe in wässeriger Lösung. (Mit experimentellen Daten von Frl. Beger und Dr. E. Joël.) (Mit 1 Figur im Text) 211

Seite

K. Jellinek und *G. Tomoff*, Über Gleichgewichte zwischen Natrium und Kalium und ihren Chloriden im schmelzflüssigen Zustand sowie über Herstellung von Erdalkalibleilegierungen. (Mit 4 Figuren im Text) 234

Otto Blüh, Bemerkungen zu meiner Arbeit: Zur Frage der Existenz des Zwitterions. (Mit 1 Figur im Text) 251

K. Bennewitz und *P. Günther*, Über den Zustand des in Platin gelösten Wasserstoffs. (Mit 1 Figur im Text) 256

Paul F. Büchi, Die Quantenempfindlichkeit der Uranyloxalatphotolyse. (Mit 3 Figuren im Text) 269

Emil Banr, Der Chemismus der Photolyse von Uranyloxalat 315

Bücherschau.

A. Köhler, Das Mikroskop und seine Anwendung 319
Dr. Eberhard Buchwald, Das Korrespondenzprinzip 319
P. Walden, Das Leitvermögen der Lösungen 320

Heft 5 und 6.

Ausgegeben am 25. August 1924.

H. Hoffmann und *H. Mark*, Das Gitter der Oxalsäure. (Mit 7 Figuren im Text) . 321

O. Hassel und *H. Mark*, Über die Zusammengehörigkeit der Acetaldehydmolekeln im Gitter des Acetaldehydammoniaks und des Metaldehyds. (Mit 6 Figuren im Text) 357

R. Mecke und *H. Ley*, Die Gültigkeit des Beerschen Gesetzes bei Kupfersulfatlösungen. (Mit 3 Figuren im Text) 385

H. Mark und *E. Wigner*, Die Gitterstruktur des rhombischen Schwefels. (Mit 6 Figuren im Text) 398

Erling Schreiner, Zur Ableitung des Zusammenhanges zwischen den osmotischen Koeffizienten und den Aktivitätskoeffizienten 415

Erling Schreiner, Der Dissoziationszustand von Säuren in Alkoholen 419

A. Eucken und *O. Neumann*, Zur Kenntnis des Wiedemann-Franzschen Gesetzes. I. (Mit 1 Figur im Text) 431

P. Rehbinder, Über die Abhängigkeit der Oberflächenaktivität und der Oberflächenspannung der Lösungen von der Temperatur und Konzentration. I. (Mit 3 Figuren im Text) 447

P. Walden und *O. Werner*, Über die Dielektrizitätskonstanten (ε-Konstanten) gechlorter Paraffine und Olefine 465

Bücherschau.

D. Vorländer, Chemische Kristallographie der Flüssigkeiten 472
Arthur Haas, Das Naturbild der neuen Physik. Zweite wesentlich vermehrte und verbesserte Auflage 473
B. Neumann, Lehrbuch der chemischen Technologie und Metallurgie. Zweite neuüberarbeitete und erweiterte Auflage 474
H. Freundlich, Grundzüge der Kolloidlehre 474
K. Arndt, Grundbegriffe der physikalischen Chemie. Vierte Auflage 476
J. M. Kolthoff, Konduktometrische Titrationen 476
J. M. Kolthoff, Der Gebrauch von Farbenindikatoren. Zweite verbesserte Auflage 476

Untersuchungen über die Konstitution starker Elektrolyte.

I. Kaliumchlorid, Natriumchlorid, Lithiumchlorid und Chlorwasserstoff.

Von

C. Drucker und G. Riethof.

(Mit 9 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 5. 3. 24.)

Die Untersuchungen, welche im Laufe langer Zeit dem Problem der „Anomalie starker Elektrolyte“ gewidmet worden sind, haben eine volle Klärung bisher noch nicht ergeben; ihre grosse Zahl aber und besonders der Umstand, dass diese gerade neuerdings stark zugenommen hat, obwohl die moderne Entwicklung der theoretischen Chemie scheinbar nach ganz anderer Richtung orientiert ist, zeigen doch, dass hier nicht eine Frage von begrenztem Interesse vorliegt, sondern dass dieses Problem aufs engste mit fundamentalen Fragen chemischer und physikalischer Art zusammenhängen muss. Welche Fragen dies sind, lässt sich auch bereits deutlich erkennen.

Im Laufe der Zeit hat die Betrachtungsweise sich öfter geändert. Nachdem die rein empirischen Versuche, Rudolphi, van't Hoff, Storch u. a., die Anomalie wenigstens der Leitfähigkeitsergebnisse durch Hilfskoeffizienten den allgemeinen Formeln ideal verdünnter Lösungen unterzuordnen, eine Lösung naturgemäss nicht hatten erbringen können, entwickelten Nernst und Jahn die idealen Grenzgesetze van't Hoffs weiter und schufen ein Formelsystem, dessen neue Koeffizienten zwar zunächst rein empirischer Natur, aber unter

einander verbunden waren, so dass die Deutung des einen auch die der anderen ermöglichen würde[1]).

Ungefähr gleichzeitig begann man aber den Umfang der Anomalien experimentalkritisch festzustellen und fand, dass sie erstens vielfach überschätzt wurden, dass zweitens aber in den Fällen, wo sie unzweifelhaft reell bestanden, ihre Grösse je nach dem betrachteten Stoffe wechselte. Dieser Befund schliesst alle diejenigen Versuche theoretischer Erklärung aus der Diskussion aus, welche lediglich auf die Anwesenheit von elektrischen Ladungen in der Lösung und deren statische bzw. kinetische Beziehungen begründet sind[2]), und macht es notwendig, für jeden betrachteten Stoff individuelle Werte zu berücksichtigen. Dies kann natürlich durch Einführung von Zusatzhypothesen in die elektrokinetische Betrachtungsweise geschehen, wie etwa der, dass wegen verschiedener Grösse der Ionen die elektrische Wirkung sich über von Fall zu Fall verschieden lange Strecken betätige, und von dieser Hypothese hat man denn auch neuerdings Gebrauch gemacht. Es ist auch schon versucht worden, solche zunächst als „physikalische" betrachtete Hypothesen mit chemischen Vorstellungen zu verbinden und etwa die Tendenz zur Bildung komplexer Ionen und Solvate auf die Attraktion der Ladungen zurückzuführen, wobei natürlich die Dielektrizitätskonstante eine wesentliche Rolle spielt; man hat damit — wenigstens implizite — anerkannt, dass die chemische Konstitution der Komponenten aus der theoretischen Betrachtung nicht fortgelassen werden darf[3]).

Indessen muss es natürlich auch möglich und zulässig sein, diese schon durch ausserhalb der Elektrolyttheorie liegende Tatsachen geforderten chemisch-konstitutiven Momente in den Vordergrund zu

[1]) Den umgekehrten Weg hat in neuerer Zeit Bjerrum gewählt, indem er jede Eigenschaft der Elektrolytlösungen für sich betrachtete und dann die gewonnenen Formeln untereinander verknüpfte.

[2]) Um diese schon vor langer Zeit (Wegscheider 1902, W. Biltz 1902, Rothmund und Drucker 1903) hervorgehobene Fundamentaltatsache des spezifischen Verhaltens durch ein Beispiel zu belegen, vergleichen wir etwa Salzsäure und Dichloressigsäure. Jene enthält in 0·02 molarer Lösung höchstens je 0·02 Mole ihrer Ionen, und fügt sich dem Ostwaldschen Verdünnungsgesetze nicht, dagegen enthält Dichloressigsäure in der noch höheren Konzentration von 0·05 Mol/Liter etwa je 0·03 Mol ihrer Ionen und erfüllt trotzdem das Gesetz. Solcher Beispiele lassen sich viele angeben.

[3]) Statt Beispiele anzuführen, verweisen wir auf das grosse Beweismaterial, welches sich in den Monographien von P. Pfeiffer, Organische Molekülverbindungen (1923), und P. Walden, „Elektrochemie nichtwässriger Lösungen" (1923), sowie „Molekulargrösse von Elektrolyten" (1923), findet.

stellen und die Vereinigung beider Betrachtungsweisen der Zukunft zu überlassen. Diese Überlegung hat bekanntlich dazu geführt, tatsächlich beobachtete Anomalien der Grenzformeln durch Erweiterung mit neuen Koeffizienten ganz bestimmter Bedeutung unter einen Gesichtspunkt von grösserer Allgemeinheit zu bringen; und es ist mehrfach gelungen, dadurch den Tatsachen gerecht zu werden und das Verhalten von starken Elektrolyten quantitativ darzustellen, ohne prinzipiell andere Ansätze als die von der Theorie verdünnter Lösungen gegebenen einzuführen, sofern man solche Lösungen betrachtete, in denen die Menge des Lösungsmittels wegen ihrer Grösse als praktisch konstant angenommen werden darf.

Diese Behandlungsweise hat ferner gezeigt, dass man sich nicht mit der Bestimmung von Summenwerten, wie der Gesamtleitfähigkeit oder der osmotischen Totalkonzentration, begnügen darf, sondern dass die Erklärung um so mehr befriedigend ausfällt, je mehr von den einzelnen Komponenten direkt ermittelt werden können.

Nachdem bereits in einigen Untersuchungen nach diesem Grundsatze verfahren worden ist[1]), soll er in den nachfolgenden Mitteilungen auf eine Anzahl typischer oder aus speziellen Gründen interessanter Einzelfälle angewendet werden.

Allgemeine Bemerkungen.

Bei allen Überlegungen setzen wir voraus, dass die Lösungen sehr verdünnt sind, d. h. ein grosser Überschuss des Lösungsmittels besteht, welcher erlaubt, alle von diesem herrührenden Einflüsse als unabhängig von der Verdünnung anzunehmen. Eine scharfe Grenze lässt sich natürlich für diese Voraussetzung nie angegeben, doch bleiben wir wohl im Rahmen der Konvention und begehen keinen sehr grossen Fehler, wenn wir eine wässerige Lösung von 0·1 Mol pro Liter (entsprechend einem Molenbruche von weniger als 0·01) als hinreichend verdünnt annehmen.

Eine Anzahl Untersuchungen hat es sehr wahrscheinlich gemacht, dass selbst Elektrolyte des Alkalihaloidtypus ausser ihren beiden extremen Ionen Komplexe bilden. Dafür spricht besonders die Konzentrationsveränderlichkeit der Überführungszahl, welche z. B. bei Lithiumchlorid bekanntlich recht gross und auch bei Natriumchlorid noch merklich ist. Für Gemisch von Natrium- und Kaliumchlorid haben unlängst

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **18**, 236 (1912); **19**, 797 (1913); **26**, 364 (1920); **28**, 463 (1922); Zeitschr. f. physik. Chemie **96**, 381 (1920).

Braley und Hall[1]) sowie Schneider und Braley[2]) festgestellt, dass die Überführungszahlen merklich von den durch die Mischungsregel geforderten abweichen, und wenn auch diesen Ergebnissen in quantitativer Hinsicht nicht sehr grosse Genauigkeit zukommt, so scheinen sie doch so viel zu beweisen, dass mindestens ein komplexes Kation des Natriums angenommen werden muss. Wir haben nun versucht, an Elektrolyten dieses Typus alle direkt bestimmbaren Daten festzustellen, und sind dabei nach folgenden Überlegungen verfahren.

Alle osmotischen Methoden, wie Kryoskopie und Tensimetrie, ergeben die osmotische Gesamtkonzentration[3]) G; wählen wir nun Chlornatrium als Beispiel und nehmen folgende Komponenten (mit den beigefügten Konzentrationen) an

$NaCl$	$Na^{\cdot}$	Cl'	$(NaCl)_2$	$Na_2Cl^{\cdot}$	$NaCl_2'$	$Na_2^{\cdot\cdot}$	Cl_2''
w	b_1	c_1	z	x	y	b_2	c_2

so ergeben sich G und die Gesamtkonzentration C wie folgt

$$C = b_1 + w + 2x + y + 2b_2 + 2z = c_1 + w + 2y + x + 2c_2 + 2z \quad (1)$$

$$G = b_1 + c_1 + w + z + x + y + b_2 + c_2 \quad (2)$$

$$G - C = c_1 - x - b_2 - z + c_2 = b_1 - y - c_2 - z + b_2. \quad (3)$$

Diese Doppelgleichung [bzw. Gleichung (1)] ergibt die bekannte Ionenäquivalenzbeziehung[4])

$$c_1 + 2c_2 + y = b_1 + 2b_2 + x. \quad (4)$$

Die extremen Ionen $Na^{\cdot}$ und Cl' können mit Hilfe spezifischer Reaktionen bestimmt werden, z. B. Löslichkeitserniedrigung eines schwerlöslichen Salzes, oder — was theoretisch auf dasselbe hinauskommt — elektromotorische Kräfte von Konzentrationsketten, für alle anderen Komponenten fehlt es bekanntlich an derartigen Möglichkeiten.

Es bleiben danach an Unbekannten übrig b_2, c_2, x, y, z, w, für deren Bestimmung nur drei Gleichungen zur Verfügung stehen. Falls man die Massenwirkungsgleichungen hinzunehmen wollte, würde durch Kombination mehrerer Konzentrationen allerdings eine Berechnung möglich werden, indessen empfiehlt sich das nicht, teils wegen Fehlerübersetzung, teils weil ja das angenommene Schema willkürlich ist.

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **42**, 1770 (1920).

[2]) Journ. Amer. Chem. Soc. **45**, 1121 (1923).

[3]) Falls nicht anderes angegeben wird, ist unter Konzentration stets Mol/Liter zu verstehen.

[4]) Vgl. zu diesem Ansatze C. Drucker, Zeitschr. f. Elektrochemie **26**, 364 (1920); **28**, 463 (1922).

Dagegen liefern elektrische Leitfähigkeit und Überführungszahl verwertbare Beziehungen. Wenn wir die molare Leitfähigkeit mit μ, die Überführungszahl des Anions mit n_A, die molaren Beweglichkeiten von $Na^{\cdot}$, Cl', $Na_2^{\cdot\cdot}$, Cl_2'', $Na_2Cl^{\cdot}$, $NaCl_2'$ mit u_1, v_1, u_2, v_2, u_3, v_3 bezeichnen, so erhalten wir

$$\mu \cdot C = b_1 u_1 + c_1 v_1 + b_2 u_2 + c_2 v_2 + x u_3 + y v_3 \tag{5}$$

$$\left.\begin{aligned} n_A \cdot \mu C &= c_1 v_1 + c_2 v_2 + 2 y v_3 - x u_3 \\ (1 - n_A)\, \mu C &= b_1 u_1 + b_2 u_2 + 2 x u_3 - y v_3. \end{aligned}\right\} \tag{6}$$

Wir können nun sowohl diese Gleichungen wie die osmotischen vereinfachen durch Vernachlässigung beliebiger Komponenten in hohen Verdünnungen; da v_1 und u_1 bekannt sind und die unbekannten Beweglichkeiten aus den Werten verwandt konstituierter Ionen wenigstens zum Teil mit hinreichend grosser Genauigkeit geschätzt werden können, so lassen sich genug Gleichungen beschaffen.

Vernachlässigen wir etwa die Grössen b_2 und c_2, so erhalten wir aus Gleichung (6)

$$\left.\begin{aligned} n_A \mu C - c_1 v_1 &= 2 y v_3 - x u_3 \\ (1 - n_A)\, \mu C - b_1 u_1 &= - y v_3 + 2 x u_3 \end{aligned}\right\} \tag{6a}$$

oder

$$\left.\begin{aligned} (1 + n_A)\, \mu C - 2 c_1 v_1 - b_1 u_1 &= 3 y v_3 \\ (2 - n_A)\, \mu C - c_1 v_1 - 2 b_1 u_1 &= 3 x u_3. \end{aligned}\right\} \tag{6b}$$

Die Beweglichkeit v_3 zu schätzen erlaubt der von Walden[1]) für $Ag(CN)_2$ ermittelte Wert (49 bei 25°, also etwa 44 bei 18°). Damit erhalten wir sowohl y wie x und u_3 mit Hilfe der Gleichung (4), und eine Kontrolle sowohl an der Konstanz von u_3 wie an der nunmehr möglichen Prüfung der Massenwirkungsgleichungen

$$\frac{b_1^2 \cdot c_1}{x} = \varrho_x, \tag{7}$$

$$\frac{c_1^2 b_1}{y} = \varrho_y. \tag{8}$$

Andererseits würde der Ansatz $x = y = 0$, falls b_2 und c_2 als von Null verschieden angenommen werden, durch Kombination der vereinfachten Formeln (4) und (6) ohne weitere Hilfsannahme die Grössen b_2, c_2, v_2, u_2 liefern, und eine Kontrolle wiederum sowohl durch die Konstanz von u_2 und v_2 wie durch die der Massenwirkungsgleichungen

$$\frac{b_1^2}{b_2} = \varrho_b \qquad \frac{c_1^2}{c_2} = \varrho_c \tag{9}$$

gegeben sein.

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **23**, 373 (1900).

Da die Komplexionen jedenfalls nur Bruchteile der Konzentration ausmachen, wird man die Anforderung an die Konstanz dieser Kontrollgrössen entsprechend niedrig stellen und nur einen ausgesprochenen Gang als Gegenbeweis anerkennen.

In dieser Weise lassen sich die denkbaren Fälle behandeln, darunter auch der, dass etwa Ionen der Form $NaCl_3''$, $Na_3Cl^{\cdots}$ vorhanden sein sollten, den wir aber als unwahrscheinlich hier ausscheiden wollen.

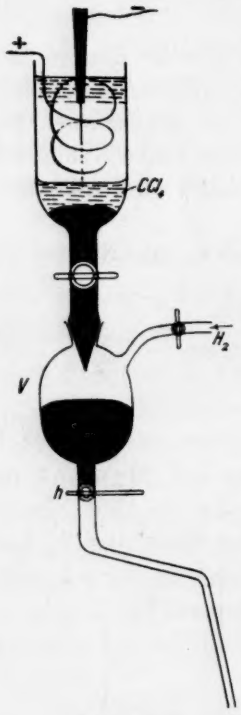


Fig. 1.

Indem wir die weitere Diskusion zunächst aussetzen, gehen wir nunmehr zum experimentellen Teil über.

Die Bestimmung der Kationen aus Konzentrationskettenspannungen.

Es wurden Amalgamkonzentrationsketten von Natrium und Lithium gemessen; für Kalium sind inzwischen Messungen von Ringer[1]) mitgeteilt worden, die wir später mit verwerten können. Für Salzsäure wurden Wasserstoffkonzentrationsketten untersucht.

Wir wählten das Schema

$$\overline{Na}\text{ amalg.} \mid NaCl \mid KCl_{\text{gesätt.}} \mid KCl\ {}^1/_1\text{ norm.}\ HgCl \mid \overset{+}{Hg}$$

und verzichteten auf Anwendung eines Thermostaten, da — wenigstens bei den hohen Verdünnungen — der Messungsfehler infolge Zersetzung des Amalgams während der Messung trotz der aufgewendeten Vorsichtsmassregeln bis zu etwa 0·001 Volt steigen kann, was Temperaturfehlern von ungefähr einigen Graden entsprechen dürfte[2]).

Die Amalgame wurden elektrolytisch aus den Salzen und reinem Quecksilber in einem Apparate hergestellt, der, mit geringen Abweichungen, dem von Nernst bzw. Kerp[3]) angegebenen entsprach (Fig. 1). Das Amalgam wurde am Boden unter Tetrachlorkohlenstoff

[1]) Zeitschr. f. physiol. Chemie **130**, 270 (1923).

[2]) Die unten zu diskutierende Literatur weist Angaben auf, die bis auf Hunderttausendstel Volt reichen. Unserer Meinung nach ist eine solche Präzision wohl nicht in allen Fällen reproduzierbar (vgl. unten S. 12).

[3]) Vgl. Abeggs Handb. d. anorg. Chemie [II], **2**, S. 579, sowie Drucker, Gifford Gomez und Kasansky, Zeitschr. f. Elektrochemie **19**, 797 (1913).

aufgefangen und von da in das hochevakuierte Vorratsgefäss V abgelassen, wo es unter gelegentlichem Schütteln einige Zeit verblieb. Vor der Messung liess man in dieses reinen trockenen Wasserstoff eintreten. Nach Öffnung des unteren Hahnes h lief das Amalgam in raschem Strome in den kleinen mit isolierter Zuleitung versehenen Becher B (Fig. 2), so dass es sich durch Überlaufen ständig erneuerte und unten abfloss. Die Lösung, mit ein wenig Phenolphthalein versetzt, wurde vorher in das Gefäss G eingefüllt und strömte während der Messung gleichfalls rasch durch, um oben bei H abzulaufen. Die Ableitung zur Kalomelelektrode besorgte ein weites, mit durch Agar-Agar versteifter Chlorkaliumlösung beschicktes Heberrohr A.

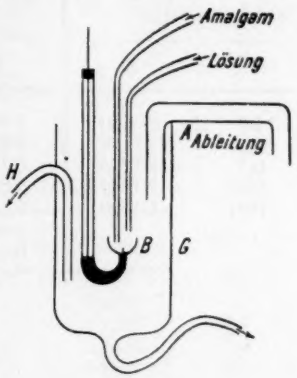


Fig. 2.

Die Messung — mit Walzenbrücke und Kapillarelektrometer in üblicher Schaltung — liess sich auf 0·0002 Volt genau ausführen und etwa ebenso genau reproduzieren. Zur Eichung diente ein Cadmiumnormalelement. Wegen der Grösse der Spannungen (über 2·2 Volt) musste stets das Normalelement gegen die Kette geschaltet werden, so dass man Spannungen von etwa 1·2 Volt erhielt. Ohne diese Einrichtung hätte man zwei Akkumulatoren statt eines anwenden müssen und nur die halbe Genauigkeit erhalten. In passender Weise eingebaute Umschalter erlaubten schnelle Umlegung der Stromwege.

Im folgenden sind die gefundenen Spannungen π, die Temperaturen t und die Salzkonzentration C angeführt[1]).

Einige der Amalgame wurden analysiert. So fand sich für das Präparat der zweiten Lithiumchloridserie ein Gehalt von 0·00282 % *Li*, für das der ersten 0·00139 %.

Wir schliessen hier gleich die an den Perchloraten und Sulfaten gefundenen Zahlen an, welche nicht jetzt, sondern erst in der nächsten Mitteilung näher betrachtet werden sollen. Es wurde ganz in der gleichen Weise verfahren; vielleicht darf hervorgehoben werden, dass

[1]) Jede Serie wurde mit dem gleichen Amalgam ausgeführt; die einzelnen Zahlen sind teils unmittelbar hintereinander gemessen, teils an verschiedenen Tagen. — Die Salze waren reine Präparate, die des Lithiums stellten wir selbst aus einem sehr reinen Karbonate her, das im Jahre 1913 Herr van Rossem freundlichst für diese Versuche überlassen hatte.

die Sulfatspannungen anscheinend etwas stabiler waren als die der Chloride[1]).

Tabelle 1.

Natriumchlorid ($t = 18°$).

1. Serie		2. Serie				
C	π	C	π			π_{Mittel}
1·0	2·0720	1·0	2·0687	2·0692	—	2·0690
0·2	2·1110	0·2	—	—	—	2·1107
0·1	2·1245	0·1	2·1284	2·1290	—	2·1287
0·02	2·1617	0·05	2·1417	2·1420	—	2·1419
0·01	2·1720	0·025	2·1570	2·1570	—	2·1570
		0·02	2·1640	2·1659	—	2·1650
		0·0125	2·1754	2·1758	2·1760	2·1757
		0·01	2·1782	2·1782	2·1795	2·1788

Tabelle 2.

Lithiumchlorid.

1. Serie ($t = 21°$)				2. Serie ($t = 22°$)			
C	π	π_{Mittel}		C	π		π_{Mittel}
0·2172	2·3354	2·3360	2·3357	0·543	2·3095	2·3063	2·3061
0·0217	2·3870	2·3872	2·3871	0·1086	2·3527	2·3536	2·3532
0·01086	2·4038	2·4032	2·4035	0·0543	2·3699	2·3709	2·3704

3. Serie ($t = 23°$).

C	π			π_{Mittel}
0·543	2·2816	2·2816	2·2825	2·2819
0·1086	2·3287	2·3287	2·3285	2·3286
0·0543	2·3463	2·3466	—	2·3465
0·02715	2·3632	2·3634	—	2·3633
0·0217	2·3673	2·3677	—	2·3675
0·0136	2·3776	2·3786	—	2·3784
0·01086	2·3862	2·3867	—	2·3865

[1]) Mit Nitrat konnten wir wegen deutlicher Reduktionswirkung keine zuverlässigen Werte erhalten.

Tabelle 3. Natriumsulfat ($t = 18°$).

1. Serie		2. Serie		3. Serie	
C	π_{Mittel}	C	π_{Mittel}	C	π_{Mittel}
0·5	2·0840 (?)	0·5	2·0855	0·5	2·0790
0·1	2·1073	0·1	2·1166	0·1	2·1086
0·05	2·1245	0·05	2·1316	0·05	2·1240
0·01	2·1515	0·025	2·1415		
0·005	2·1697	0·0125	2·1571		
		0·01	2·1655		
		0·00625	2·1731		
		0·005	2·1770		
		0·0025	2·1953		

Tabelle 4. Natriumperchlorat ($t = 18°$).

C	π		π_{Mittel}
0·5	2·0877	2·0880	2·0879
0·1	2·1254	2·1263	2·1259
0·05	2·1422	2·1428	2·1425
0·025	2·1568	2·1575	2·1572
0·02	2·1643	2·1649	2·1646
0·0125	2·1724	2·1726	2·1725
0·01	2·1813	2·1823	2·1818

Tabelle 5. Lithiumsulfat.

1. Serie ($t = 24°$)				2. Serie ($t = 23°$). Amalg. 0·00282%			
C	π		π_{Mittel}	C	π		π_{Mittel}
0·1995	2·2896	2·2898	2·2897	0·0998	2·3355	2·3350	2·3353
0·0998	2·3020	2·3023	2·3022	0·01887	2·3704	2·3702	2·3703
0·0499	2·3195	2·3203	2·3199	0·00998	2·3862	2·3860	2·3861
0·0249	2·3341	2·3347	2·3344	0·00499	2·4005	2·4008	2·4007
0·01997	2·3386	2·3390	2·3388				
0·01245	2·3494	2·3496	2·3495				

Tabelle 6. Lithiumperchlorat.

1. Serie ($t = 25°$)				2. Serie ($t = 22°$). Amalg. 0·00135%			
C	π		π_{Mittel}	C	π		π_{Mittel}
0·1609	2·3031	2·3051	2·3041	0·0805	2·3651	2·3655	2·3653
0·0805	2·3246	2·3242	2·3243	0·04023	2·3790	2·3797	2·3794
0·04023	2·3394	2·3398	2·3396	0·01609	2·4017	2·4020	2·4019
0·02011	2·3574	2·3580	2·3577	0·01006	2·4080	2·4089	2·4085
0·01609	2·3623	2·3627	2·3625	0·00805	2·4144	2·4150	2·4147
0·01006	2·3643	2·3644	2·3644				
0·00805	2·3725	2·3726	2·3726				

Endlich mögen noch einige Messungen von etwas geringerer Genauigkeit angeführt werden.

Natriumhydroxyd.
$t = 18°$. Amalgam 0·016 %.

C	π
0·1	2·150
0·01	2·196

Bevor wir zu weiterer Diskussion übergehen, wollen wir einen Vergleich mit einem guten Literaturwerte ziehen. Lewis und Keyes[1]) haben bei 25° für die Kette

−					+
Li-Amalg.	*LiOH*	*LiCl*	*KCl*	*KCl HgCl*	*Hg*
0·0350 %	0·1	0·1	0·1	1·0	

2·3952 Volt gefunden. Die Diffusionsspannungen berechnen sie im ganzen zu 0·00259 Volt, so dass die reine Konzentrationsspannung **2·4211** wird. Unsere bei 22° gemessene Kette

−				+
Li-Amalg.	*LiCl*	*KCl*	*KCl HgCl*	*Hg*
0·00282 %	0·1	ges.	1·0	

hat 2·3557 Volt ergeben. Vernachlässigen wir hier die Diffusionsspannung, so können wir unter der Annahme, dass das Metall als Li_1 im Quecksilber gelöst ist[2]), und die Temperaturdifferenz näherungsweise ausser Betracht gelassen werden darf, den Wert auf Amalgam von 0·0350 % nach

$$2{\cdot}3557 + 0{\cdot}0586 \log \frac{0{\cdot}0350}{0{\cdot}00282} = 2{\cdot}420$$

umrechnen und erhalten eine Übereinstimmung mit dem Werte von Lewis und Keyes auf 0·001 Volt. In Anbetracht der Vernachlässigungen (zu denen auch die Gleichsetzung der Ionenkonzentrationen im Chlorid und Hydroxyd gehört), darf diese wohl als recht befriedigend angesehen werden und zur Bekräftigung der oben angegebenen Schätzung dienen, nach welcher unsere Messungen nicht um mehr als 0·001 Volt unsicher sind.

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **35**, 340 (1913).

[2]) Dies folgt, wenn auch mit geringer Genauigkeit, aus den Messungen von Ramsay, Zeitschr. f. physik. Chemie **3**, 359 (1889), und Tammann, Zeitsch. f. physik. Chemie **3**, 441 (1889).

Um nun die Ergebnisse weiter zu verwerten, wurden zunächst für jede Serie die Konzentrationen auf runde Werte interpoliert und für diese dann die Spannungsdifferenzen gegen eine von ihnen gebildet, was die Annahme völliger Kompensation der Diffusionsspannungen einschliesst[1]). Die so gefundenen Zahlen berechneten wir mit der Nernstschen Formel

$$\Delta\pi = A \cdot \log \Gamma,$$

wo Γ das jeweilige Verhältnis der Ionenkonzentrationen und A die für jede Temperatur etwas verschiedene Verdünnungskonstante

$$A = 0{\cdot}0577 \cdot \frac{T}{291}$$

bedeutet.

Setzen wir nun in den Nenner von Γ stets den Wert der Lösung mit $C = 0{\cdot}01$, so ergeben sich folgende Mittelwerte von Γ für die Chloride.

Tabelle 7.

C	Γ_{NaCl}	Γ_{LiCl}	Γ_{KCl}	Γ'_{NaCl}
0·01	1·00	1·00	1·00	1·00
0·02	1·89	1·84	1·87	1·76
0·03	2·73	2·67	—	—
0·04	3·50	3·47	—	—
0·05	4·35	4·38	4·19	3·87
0·06	5·02	5·13	4·95	—
0·08	6·47	6·72	—	—
0·1	7·85	8·34	7·95	7·45
0·12	9·14	9·55	—	—
0·15	11·4	12·4	—	—
0·18	13·5	14·5	—	—
0·2	14·6	16·6	—	—

In diese Tabelle haben wir noch die oben (S. 18) zitierten Messungen von Ringer an *KCl*, die mit dem gleichen Kettenschema ausgeführt worden sind, nach analoger Umrechnung eingeführt, und zum Vergleiche die von demselben Autor an *NaCl* gewonnenen Werte unter Γ'_{NaCl} hinzugefügt. Diese letzte Reihe zeigt starke Abweichung von der unseren, die über unsere Fehlergrösse — 0·001 Volt entsprechend 4% — hinausgeht. Ringers Werte bleiben stets hinter den unseren zurück.

Unsere Ergebnisse wollen wir jetzt mit der bereits vorliegenden Literatur vergleichen.

[1]) Um den hierdurch vielleicht eingeführten Fehler klein zu halten, wurden nur die Konzentrationen bis höchstens $C = 0{\cdot}2$ in dieser Weise berechnet.

Pearce und Mortimer[1]) sowie Mc Innes und Beattie[2]) haben die Ketten

$$\overset{-}{Ag} \;|\; AgCl\ LiCl\ (c_1) \;|\; Li\text{-Amalg.} \;|\; LiCl\ AgCl\ (c_2) \;|\; \overset{+}{Ag}$$

und

$$Ag \;|\; AgCl\ LiCl\ (c_1) \;|\; LiCl\ AgCl\ (c_2) \;|\; Ag$$

bei 25° gemessen. Die erste kann man nach

$$\pi = 2 \cdot 0{\cdot}0591 \log \Gamma$$

die zweite nach

$$\pi = 2 \cdot 0{\cdot}0591\, n \log \Gamma$$

berechnen, wo n die Überführungszahl des Lithiums zwischen C_1 und C_2 bedeutet, welche in diesem Intervall als konstant angenommen wird[3]). Wir begnügen uns hier mit dem Intervall 0·1 bis 0·01. Dieses zeigt für die Doppelkette die Werte $\Gamma = 7{\cdot}64$ (Pearce und Mortimer) bzw. 8·63 (Mc Innes und Beattie) also eine grosse Differenz, während unser Wert 8·34 dazwischen liegt. Die zugehörigen Spannungen (0·10433 bzw. 0·11055) differieren um 0·004 Volt, so dass wir wohl eine Störung durch Amalgamzersetzung bei Pearce und Mortimer annehmen müssen. Dies wird bekräftigt durch die weit bessere Übereinstimmung der Ketten mit Überführung (vgl. S. 27), welche sich zu $\pi = 0{\cdot}03583$ (Pearce und Mortimer) bzw. 0·03589 (Mc Innes und Beattie) ergaben und aus denen mit $n = 0{\cdot}321$ $\Gamma = 8{\cdot}27$ folgt, praktisch gleich unserem Werte.

Weiterhin hat Neuhausen[4]) bei 25° die gleiche Kette für *NaCl* gemessen wie wir. Seine Ergebnisse führen zu der folgenden

Tabelle 8.

C	π	Γ
0·2	2·1483	16·2
0·1	2·1650	8·67
0·02	2·2035	1·89
0·01	2·2198	1·00

also liegt Γ etwas höher als unsere Zahlen.

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **40**, 509 (1918).

[2]) Journ. Amer. Chem. Soc. **42**, 1117 (1920).

[3]) Die strengere Rechnung gibt nur unwesentlich abweichende Werte (vgl. S. 20, Anm. 1).

[4]) Journ. Amer. Chem. Soc. **44**, 1411 (1922).

Endlich ist eine Messungsserie der Kette

$$\overset{-}{Na}\text{-Amalg.} \mid NaCl\ HgCl \mid \overset{+}{Hg}$$

bei 25° vorhanden, die Allmand und Polack[1]) bei 18° durchgeführt haben. Hier ergibt sich, wenn wir die Differenzen nach

$$\pi = 2 \cdot 0{\cdot}0577 \log \Gamma$$

berechnen, die nächste

Tabelle 9.

C	π	Γ
0·2	2·2145	15·6
0·1	2·2466	8·21
0·05	2·2785	4·32
0·02	2·3206	1·87
0·01	2·3520	1·00

Von allen Messungen stimmen diese wohl am besten mit der unseren.

Demgegenüber darf vielleicht vermutet werden, dass Ringers Zahlen für *NaCl* mit einem kleinen Fehler behaftet sind.

Lewis und Kraus[2]) haben die Spannung

$\overset{-}{Na}$-Amalg.	$NaOH$	$KCl\ HgCl$	$\overset{+}{Hg}$
0·206 %	0·2	1·0	

bei 25° nach Elimination der Diffusionsspannungen zu $\pi = 2{\cdot}1986$ Volt gefunden. Unter der schon oben S. 10 gemachten Annahme, dass *NaOH* gleichen Dissoziationsgrad habe wie *NaCl*, die ja eine kleine Unsicherheit enthält, können wir dies auf Ringers Wert für $C = 0{\cdot}1$ umrechnen, wenn wir zu diesem unsere Differenz für 0·2 bis 0·1. im Betrage von 0·0156 Volt addieren. Es wird dann

$$1{\cdot}6507 + 0{\cdot}0156 + 0{\cdot}560 = 2{\cdot}226 \text{ für } 0{\cdot}283\,\%\ Na$$
$$1{\cdot}6475 + 0{\cdot}0156 + 0{\cdot}560 = 2{\cdot}223 \text{ für } 0{\cdot}233\,\%\ Na.$$

Das Amalgamverhältnis zu Lewis und Kraus entspricht 0·005 bzw. 0·003 Volt, so dass Ringers Werte um $2{\cdot}226 - 2{\cdot}204 = 0{\cdot}022$ bzw. $2{\cdot}223 - 2{\cdot}202 = 0{\cdot}021$ Volt zu hoch erscheinen. Die Differenz kommt zwar wohl zum Teil auf Rechnung der gemachten Vernachlässigungen, erscheint aber doch recht gross im Gegensatze zu der, welche wir oben bei dem Vergleiche der Lithiumketten fanden. Dagegen erhalten wir aus unserer Tabelle für *NaOH* (S. 10) eine weit bessere Übereinstimmung mit Lewis und Kraus. Subtrahieren wir von dem dort für $C = 0{\cdot}1$ gefundenen Werte $\pi = 2{\cdot}150$ die Differenz 0·015 Volt für das Konzentrationsverhältnis 0·2 : 0·1 wie wir es beim Chlorid fanden, so ergibt sich $\pi = 2{\cdot}135$ für $C = 0{\cdot}2$. Das Amalgamverhältnis zu Lewis und Kraus 0·206 : 0·016 liefert einen Zusatzwert von 0·064 Volt, mithin im ganzen

[1]) Journ. Chem. Soc. **115**, 1020 (1920).

[2]) Journ. Amer. Chem. Soc. **32**, 1459 (1910).

$\pi = 2{\cdot}199$ Volt, vollkommen gleich dem Werte der amerikanischen Forscher. Der analoge Vergleich mit Ringers Zahlen für *KCl*, den man mittels der Ergebnisse von Lewis und Keyes[1]) durchführen kann, ergibt bessere Übereinstimmung.

Mc Innes und Parker[2]) haben die Kette

$$Ag \;\Big|\; \begin{matrix} AgCl\ KCl \\ 0{\cdot}1 \end{matrix} \;\Big|\; K\text{-Amalg.} \;\Big|\; \begin{matrix} KCl\ AgCl \\ 0{\cdot}01 \end{matrix} \;\Big|\; Ag$$

bei 25° gemessen. Sie fanden $\pi = 0{\cdot}10893$. Danach berechnet sich $\Gamma = 8{\cdot}30$, etwas höher als Ringers Ergebnis $\Gamma = 7{\cdot}95$.

Wir wenden uns jetzt zu den Wasserstoffkonzentrationsketten mit Salzsäure. Hier liegt ein reiches Material vor, das den drei Kettentypen

$$\text{I.}\quad H_2 \;\Big|\; \begin{matrix} HCl \\ c_1 \end{matrix} \;\Big|\; \begin{matrix} HCl \\ c_2 \end{matrix} \;\Big|\; H_2$$

$$\text{II.}\quad H_2 \;\Big|\; \begin{matrix} HCl\ HgCl \\ c_1 \end{matrix} \;\Big|\; Hg \;\Big|\; \begin{matrix} HgCl\ HCl \\ c_2 \end{matrix} \;\Big|\; H_2 \text{ (bzw. mit } AgCl)$$

$$\text{III.}\quad H_2 \;\Big|\; HCl \;\Big|\; \begin{matrix} KCl \\ \text{ges.} \end{matrix} \;\Big|\; KCl\ HgCl \;\Big|\; Hg \text{ (bzw. mit } AgCl)$$

entspricht. Zum I. Typus gehören die Messungen von Mc Intosh[3]) (18°), von Cybulski und Dunin-Borkowski[4]) (22°) sowie France und Moran[5]) (25°). Betrachten wir nur das Intervall 0·1 bis 0·01, und setzen die Überführungszahl gleich n, so erhalten wir Γ nach

$$\pi = 0{\cdot}0577 \cdot \frac{T}{291} \cdot n \log \Gamma.$$

Tabelle 10.

t	π	n	Γ
18°	0·0183	0·167	8·9
22°	0·0195	0·170	9·6
25°	0·01947	0·172	9·12

Das Ergebnis hängt stark von n ab.

II. Typus. Die Konzentrationsdoppelkette II ist in Tabelle 11a für das Intervall 0·1 bis 0·01, in Tabelle 11b für 0·01 bis 0·001 berechnet.

---

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **34**, 119 (1912).
[2]) Journ. Amer. Chem. Soc. **37**, 1445 (1915).
[3]) Journ. Phys. Chem. **2**, 1273 (1898).
[4]) Ref. Chem. Zentralbl. **1909**, II, 1295.
[5]) Journ. Amer. Chem. Soc. **46**, 19 (1924).

Tabelle 11a.

Autor	t	π	Γ
Mc Intosh[1]	18°	0·1132	9·52
Tolman und Ferguson[2]	18°	0·1092	8·85
Lewis, Brighton und Sebastian[3]	25°	0·1116	8·79
Noyes und Ellis[4]	25°	0·1127	8·95
France und Moran[5]	25°	0·11463	9·35

Tabelle 11b.

Autor	t	π	Γ
Mc Intosh[1]	18°	0·1328	1·4!
Noyes und Ellis[4]	25°	0·1147	9·32
Linhart[6]	25°	0·1154	9·48
Harned und Brumbaugh[7]	25°	0·1144	9·28

Die Berechnung erfolgt hier nach

$$\pi = 2 \cdot 0{\cdot}0577 \cdot \frac{T}{291} \cdot \log \Gamma.$$

Für den dritten Typ liegen Messungen von Sörensen[8] und Bjerrum[9] vor. Die hier folgenden Werte sind mittels der Luther-Bjerrumschen Extrapolation für das Diffusionspotential korrigiert. Man erhält dann für π folgende Differenzwerte zwischen 0·1 und 0·01, und Γ wie oben.

Tabelle 12.

Autor	t	π	Γ
Bjerrum	25°	0·0597	10·2!
Sörensen	18°	0·0566	9·57

[1] Journ. Phys. Chem. **2**, 1273 (1898).
[2] Journ. Amer. Chem. Soc. **34**, 232 (1912).
[3] Journ. Amer. Chem. Soc. **39**, 2245 (1917).
[4] Journ. Amer. Chem. Soc. **38**, 737 (1916). — Interpoliert.
[5] Journ. Amer. Chem. Soc. **46**, 19 (1924).
[6] Journ. Amer. Chem. Soc. **39**, 2601 (1917); **41**, 1175 (1919).
[7] Journ. Amer. Chem. Soc. **44**, 2729 (1922).
[8] Biochem. Zeitschr. **21**, 131 (1909).
[9] Zeitschr. f. physik. Chemie **53**, 428 (1905).

Endlich hat in letzter Zeit Schreiner[1]) sehr sorgfältige Messungen desselben Typus bei 18° mit gesättigter Chlorkaliumlösung in der Kalomelelektrode und unter Anwendung der Biilmannschen Chinhydronelektrode ausgeführt. Diese Ergebnisse wollen wir etwas ausführlicher zitieren.

Tabelle 13.

C	π	Γ
0·1	0·39490	103!
0·08	0·38778	78·2
0·05	0·37654	49·5
0·02	0·35326	19·5
0·01	0·33620	9·90
0·008	0·33120	8·08
0·005	0·31891 (0·31922)	4·86
0·002	0·29567 (0·29710)	1·96
0·001	0·27872 (0·27930)	—

Die Werte von π, auf $C = 0{\cdot}001$ bezogen, ergeben die beigefügten Γ. An diesen fällt zunächst auf, dass sie durchweg mit dem Konzentrationsverhältnis der Säure fast identisch sind, und Schreiners theoretische Verwertung seiner Ergebnisse, welche auf der Annahme totaler Dissoziation bei endlicher Verdünnung beruht, steht denn auch im Einklange mit diesem Ergebnis. Es muss aber doch auffallen, dass keiner der vorhin angeführten Werte (etwa mit Ausnahme des Bjerrumschen in Tabelle 12) mit diesem Resultate von Schreiner übereinstimmt. Wir glauben deshalb, dass vielleicht ein systematischer Einfluss in diesen Zahlen zur Geltung gekommen sein kann. Abgesehen davon, dass die hochverdünnten Lösungen — wie die eingeklammerten, der älteren Abhandlung entnommenen Zahlen zeigen — mit Fehlern von 0·001 Volt behaftet sein können, was auch bei grosser Sorgfalt möglich ist, erscheint es uns zunächst zweifelhaft, ob Chinhydron wirklich ein von der Säurekonzentration völlig unabhängiger Depolarisator ist. Die Möglichkeit eines sekundären Einflusses der Konzentration, welcher von Biilmann[2]) und Sörensen[3]) bereits nachgewiesen wurde, scheint Schreiner selbst in einigen Bemerkungen in Betreff seiner Versuche

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **122**, 201 (1922); **121**, 321 (1922). — Diffusionspotential eliminiert durch Berechnung.

[2]) Ann. Chim. Phys. (9) **15**, 109 (1921); **16**, 321 (1921).

[3]) Ann. Chim. Phys. **16**, 283 (1921).

mit Zusatz von *KCl* anzunehmen, und wir glauben auch die Resultate von Granger und Nelson[1]) in diesem Sinne deuten zu dürfen. Weiterhin ist das Diffusionspotential zurzeit wohl kaum hinreichend genau berechenbar.

Denn es ist höchst wahrscheinlich, dass in gesättigter Lösung von *KCl* die Ionenbeweglichkeiten nicht mit denen in verdünnter Lösung übereinstimmen, und so lange man sie nicht kennt, ist eine auf dieser Grundlage ruhende Rechnung nicht bedenkenfrei[2]); und endlich handelt es sich bei der von Schreiner angewendeten Extrapolation nach Bjerrum um grosse und stark konzentrationsvariable Beträge.

Wir haben nun zunächst den Vergleich der Chinhydronelektrode mit der Gaselektrode neu durchgeführt. Dazu diente ein kleiner Apparat nach Fig. 3.

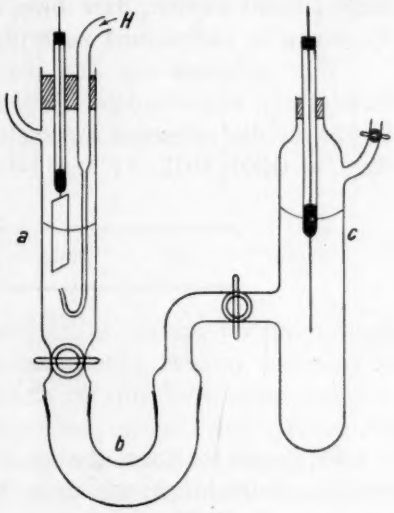


Fig. 3.

Die eine Seite enthielt Salzsäure von der Konzentration *C* und eine mit Iridium überzogene Goldelektrode sowie Röhrchen für Gaszu- und -abfluss. Dieser Teil sass auf dem Schliff des Zwischengefässchens *b*, das mit derselben Säure gefüllt seinerseits ebenfalls mit Schliff an das Chinhydrongefäss *c* angeschlossen war. Dieses, von der Form der gewöhnlichen Halbelektrodengefässe, enthielt dieselbe Säure mit einem Zusatze von Chinhydron sowie eine Golddrahtelektrode und war oben verschlossen. So konnte man bei offenen Hähnen mit dauerndem Wasserstoffstrome arbeiten, was die Messung ganz wesentlich erleichtert und beschleunigt. Die Einstellung brauchte selten mehr als einige Minuten, zum Teil wohl eine Folge der Anwendung von Iridium in ganz dünner Schicht auf Gold und der dadurch ermöglichten schnellen Sättigung. Wir fanden nun folgende Zahlen bei 21°, korrigiert auf 760 mm Gasdruck (bei einem Zusatze von 0·005 molar Chinhydron wie er auch von Schreiner verwendet worden ist).

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **43**, 1401 (1921).

[2]) Zur Klärung dieser praktisch höchst wichtigen Frage sind Untersuchungen in Angriff genommen worden.

Tabelle 14.

C	π
1·0	0·6949
0·1	0·6978
0·01	0·6990

Dieser Gang bestätigt die Ergebnisse von Sörensen und Biilmann; indessen reicht der Einfluss der Säurekonzentration nicht aus, um die anomalen Resultate Schreiners zu erklären. Es muss also angenommen werden, dass diese mit seiner Berechnung der Diffusionsspannung in Verbindung zu bringen sind (vgl. S. 17).

Wir möchten es für wahrscheinlich halten, dass die von Schreiner angewendete Bjerrumsche Extrapolation etwas zu hohe Werte für die grösseren Konzentrationen ergibt. Schreiners Zahlen für $C = 0{\cdot}001$, 0·01, 0·1 und 1·0 lauten

C	$\pi_{1{\cdot}75}$	$\pi_{3{\cdot}5}$	$\pi_{3{\cdot}5} - \pi_{1{\cdot}75}$
1·0	0·4315	0·4442	0·0127
0·1	0·3857	0·3903	0·0046
0·01	0·3338	0·3350	0·0012
0·001	0·2784	0·2786	0·0002

Mit steigender Konzentration wächst also die zu addierende Differenz ziemlich beträchtlich an. Nun ist es ja nicht streng theoretisch zu begründen, dass man gerade genau die Differenz $\pi_{3{\cdot}5} - \pi_{1{\cdot}75}$ zu addieren habe, um die reine Konzentrationsspannung zu erhalten, und es ist recht wohl möglich, dass man so in einem Falle zu weit, im anderen zu kurz extrapoliert. Angenommen, die kleine Korrektion 0·0012 für $C = 0{\cdot}01$ sei genügend richtig, 0·0046 für $C = 0{\cdot}1$ aber zu hoch, so würde das mit den extrapolierten Werten berechnete Verhältnis Γ für dieses Intervall zu gross ausgefallen sein. Der Unterschied $0{\cdot}0046 - 0{\cdot}0012 = 0{\cdot}0034$ Volt gewährt einen Spielraum von 14% für Γ. Wir kommen unten (S. 32) auf diesen Punkt zurück und möchten hier nur die Vermutung aussprechen, dass Schreiners Werte wahrscheinlich aus diesem Grunde etwas zu hoch ausgefallen sind[1]).

[1]) Die Konsequenzen für Schreiners theoretische Schlüsse sollen uns hier nicht beschäftigen.

Es schien uns nun angebracht, die Kette

$$H_2 \mid \begin{matrix} HCl \\ C_1 \end{matrix} \mid \begin{matrix} HCl \\ C_2 \end{matrix} \mid H_2$$

mit Wasserstoffelektroden nochmals zu untersuchen. Um bei verdünnten Lösungen mit dem Kapillarelektrometer hinreichend sicher arbeiten zu können, bedienen wir uns eines Apparates nach (Fig. 4), welcher dem von Salm[1]) angegebenen sehr ähnlich ist. Die Röhren hatten einen Durchmesser von etwa 15 mm und der Heber war beiderseits luftdicht eingesetzt[2]) und unten durch Pergamentpapier verschlossen, welches nach Cybulski und Dunin-Borkowski (vgl. S. 14) keinen Einfluss auf die Spannung hat, wogegen die bei Salzen gebräuchlichen Versteifungsmittel, wie Agar-Agar und Gelatine, infolge des durch neuere Studien aufgedeckten Verhaltens gegen starke Säuren unbrauchbar sind. Die Elektroden — ebenfalls Iridium auf Gold — wurden dauernd auch während der Messung von Wasserstoff umspült und stellten sich innerhalb weniger Minuten konstant ein, und zwar so scharf, dass die Ablesung der Walzenbrücke durch Zusatzwiderstände auf die doppelte und dreifache Genauigkeit vergrössert wurde, um diese Schärfe auszunutzen. Wir glauben annehmen zu dürfen, dass etwa 0·0001 Millivolt die obere Grenze für den Messungsfehler darstellt.

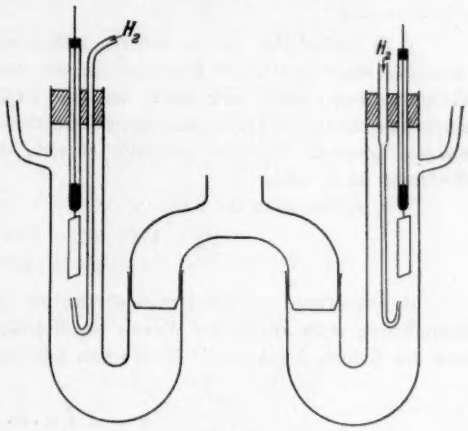


Fig. 4.

So erhielten wir bei 21° folgende Ergebnisse.

Tabelle 15.

C_1	C_2	π	n	Γ
0·1	0·05	0·00498	0·168	1·80
0·1	0·02	0·01138	0·169	3·79
0·1	0·01	0·01730	0·169	7·55
0·05	0·02	0·00685	0·170	2·22
0·02	0·01	0·00532	0·171	1·84

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **57**, 477 (1907).

[2]) Falls der Apparat in einem Wasserthermostaten bis über die Schliffe untergetaucht werden soll, braucht man nur die Schliffröhren nach oben zu verlängern.

und berechnen daraus mit Hilfe der beigefügten „mittleren" Überführungszahlen[1]) die Werte von Γ, auf $C = 0{\cdot}01$ bezogen, nach

$$\pi = 2 \cdot n \cdot 0{\cdot}0583 \log \Gamma.$$

Die Multiplikation des ersten, vierten und letzten Wertes von Γ liefert $1{\cdot}80 \cdot 2{\cdot}22 \cdot 1{\cdot}84 = 7{\cdot}38$, während der dritte 7·55 für das gleiche

[1]) Es bedarf hier wie an anderen Stellen wohl kaum des Hinweises, dass die Verwendung einer „mittleren" Überführungszahl streng genommen nicht korrekt ist. Indessen variiert n nicht sehr stark, und eine strengere Rechnung, in welche n als konzentrationsvariabel mit Hilfe einer empirischen Beziehung eingeführt ist, gibt kein wesentlich anderes Resultat. Vielleicht empfiehlt es sich, die Grösse dieses Einflusses durch eine Rechnung zu belegen.

Wir wählen dazu die Kette

$$Ag \;\Big|\; \begin{matrix} AgCl\ HCl \\ C_1 \end{matrix} \;\Big|\; \begin{matrix} HCl\ AgCl \\ C_2 \end{matrix} \;\Big|\; Ag.$$

Ihre Spannung π beträgt nach der Helmholtzschen Formel, wenn p den Wasserdampfdruck, ν die Anzahl Mol Wasser pro Mol Säure in der Lösung, n die Überführungszahl des Chlors, i den van't Hoffschen Koeffizienten bedeutet,

$$\pi = A \int_{\nu_1}^{\nu_2} n \cdot \nu \cdot \frac{dp}{p}$$

wo, falls i klein gegen ν ist,

$$\frac{\nu\, dp}{p} = \frac{i\, d\nu}{\nu} - d\,i.$$

Nun können wir i nach Gefrierpunktsmessungen empirisch darstellen als

$$i = i_0 (1 - \nu^{\alpha})$$

wie die folgende kleine Tabelle zeigt, in der die i nach der Interpolation von Noyes und Falk [Journ. Amer. Chem. Soc. **32**, 1011 (1910)] und $i_{\text{ber.}}$ mit Hilfe eines konstanten Exponenten $\alpha = -0{\cdot}50$ berechnet sind. i_0 ist gleich 2.

C	ν	i	$i_{\text{ber.}}$
0·01	5553	1·975	1·973
0·02	2774	1·957	1·962
0·05	1109	1·933	1·940
0·08	693	1·923	1·924
0·1	554	1·917	1·915

Eine analoge Formel

$$n = n_0 (1 - \nu^{\beta})$$

für die Überführungszahl zeigt folgende Anpassung an die nach Hittorfs Methode gefundenen Werte, wenn

$$n_0 = 0{\cdot}172 = \frac{65{\cdot}3}{378}$$

und $\beta = -0{\cdot}51$ ist.

Intervall ergibt. Dies darf wohl als gute Übereinstimmung bezeichnet werden. Etwas geringer ist sie für das Intervall 0·1 — 0·02 mit 3·79 bzw. $1{\cdot}80 \cdot 2{\cdot}22 = 3{\cdot}99$.

Vergleichen wir nun unseren Wert $\Gamma = 7{\cdot}55$ für das Intervall 0·1 — 0·01 mit den bereits erwähnten Literaturdaten, so ist er wesent-

C	ν	n	$n_{\text{ber.}}$
0·01	5553	0·170	0·170
0·02	2774	0·169	0·169
0·05	1109	0·167	0·167
0·08	693	0·166	0·166
0·1	554	0·165	0·165

Nunmehr können wir die Integration durchführen und erhalten:

$$\pi = A \cdot i_0 \cdot n_0 \left(\ln \frac{\nu_2}{\nu_1} - x_1 - x_2 + x_3 - x_4 + x_5 \right) = A i_0 n_0 \left(\ln \frac{\nu_2}{\nu_1} + \Sigma x \right)$$

wo

$$-x_1 = -\frac{1}{\beta} (\nu_2^{\beta} - \nu_1^{\beta}) \qquad -x_2 = -\left(\frac{1}{\alpha} - 1\right) (\nu_2^{\alpha} - \nu_1^{\alpha})$$

$$x_3 = \frac{1-\alpha}{\alpha+\beta} (\nu_2^{\alpha+\beta} - \nu_1^{\alpha+\beta}) \qquad -x_4 = -\frac{1}{2} (\nu_2^{2\alpha} - \nu_1^{2\alpha})$$

$$x_5 = \frac{\alpha}{2\alpha+\beta} \cdot (\nu_2^{2\alpha+\beta} - \nu_1^{2\alpha+\beta}).$$

Der Term x_5 ist völlig unwesentlich, x_4 und x_3 kommen kaum in Betracht. Da nun bei 25° $A = 0{\cdot}0256$, so erhalten wir für die Messungsreihe von Noyes und Ellis (vgl. oben S. 15) folgendes Bild:

ν_1	ν_2	$A i_0 n_0 \ln \frac{\nu_2}{\nu_1}$	$A i_0 n_0 \Sigma x$	$\pi_{\text{ber.}}$	$\pi_{\text{gef.}}$	$\pi'_{\text{ber.}}$	$\pi'_{\text{ber.}} - \pi_{\text{ber.}}$
5553	2774	— 0·00609	+ 0·00024	— 0·00585	— 0·0053	— 0·00592	+ 0·00007
2774	1109	— 0·00809	+ 0·00047	— 0·00762	— 0·0069	— 0·00780	+ 0·00018
1109	554	— 0·00609	+ 0·00034	— 0·00575	— 0·0050	— 0·00564	— 0·00011
5553	554	— 0·02023	+ 0·00104	— 0·01919	— 0·0173	— 0·01912	— 0·00007

Unsere oben benutzte Rechnungsweise mit mittleren Überführungszahlen würde der Formel

$$\pi = An \int_{\nu_1}^{\nu_2} \nu \frac{dp}{p} = An \left(i_0 \ln \frac{\nu_2}{\nu_1} + \left(1 - \frac{1}{\alpha}\right) (i_1 - i_2) \right)$$

entsprechen und die unter $\pi'_{\text{ber.}}$ verzeichneten Werte ergeben. Diese weichen von $\pi_{\text{ber.}}$ nur sehr wenig, dagegen von $\pi_{\text{gef.}}$ merklich ab. Wenn also Versuch und Theorie eine noch aufzuklärende Differenz zeigen, so erkennt man doch, dass die „mittlere" Überführungszahl keinen erheblichen Fehler verursacht.

lich kleiner als alle. Direkter Vergleich ist nur mit den ebenfalls nach Typus I durchgeführten Messungen (Tabelle 10) möglich; es bedeutet wohl keine Überschätzung unserer Ergebnisse, wenn wir die älteren Messungen ihnen gegenüber nicht für beweiskräftig halten. Alle anderen nach Typus II oder III gemessenen Zahlen beruhen aber auf gewissen, nicht ganz zweifellosen Voraussetzungen. Diese bestehen für die Doppelkette (II) in der Annahme, dass die Ionenkonzentration H' gleich der von Cl' sei, bei Typus III dagegen kann die Diffusionskette bei der höheren Konzentration (0·1) noch in Betracht kommen. Sollte etwa unser Wert $\Gamma = 7{\cdot}6$ falsch, dagegen $\Gamma = 8{\cdot}8$ (siehe Tabellen) richtig sein, so müsste unsere Messung mit einem Fehler von 0·0013 Volt behaftet sein. Das halten wir für ausgeschlossen [1]).

Zum Schlusse betrachten wir noch kurz die in der Literatur für Chlorkalium vorhandenen Messungen. Ausser den bereits angeführten Ergebnissen von Ringer (S. 6) liegen Messungen der Kette

$$Ag \;\Big|\; \begin{matrix} AgCl\ KCl \\ C_1 \end{matrix} \;\Big|\; K\text{-Amalgam} \;\Big|\; \begin{matrix} KCl\ AgCl \\ C_2 \end{matrix} \;\Big|\; Ag$$

bei 25° von Mc. Innes und Parker [2]) vor. Aus ihnen erhalten wir nach

$$\pi = 2 \cdot 0{\cdot}0591 \log \Gamma:$$

---

[1]) Eine Möglichkeit unrichtiger Berechnung besteht allerdings noch. Sie liegt in der Unsicherheit der Überführungszahl. Dazu ist auf die auffallende Tatsache hinzuweisen, dass diese den besten direkten Messungen zufolge merklich von dem aus Verhältnissen von Konzentrationskettenspannungen nach Helmholtz berechneten Werten abweichen. Wenn wir unsere unten zu besprechenden Ergebnisse der Salzsäurekalomelketten heranziehen, welche für das Intervall 0·1 — 0·05 den Wert 0·0272 bei 20° ergeben haben, so folgt mit unserer oben angegebenen entsprechenden Zahl

$$\frac{n}{1-n} = \frac{0{\cdot}00498}{0{\cdot}0272}$$

oder $n = 0{\cdot}155$, im Widerspruche mit der direkten Messung ($n = 0{\cdot}168$).

Ebenso finden wir mit den Zahlen von Mc. Intosh (Tabelle 11a und 11b)

$$n = \frac{0{\cdot}0183}{0{\cdot}1132} = 0{\cdot}161$$

statt 0·169.

Dies bleibt also noch aufzuklären.

Endlich muss noch eine Verminderung der Wassermenge durch Hydratbildung in Betracht gezogen werden. Auf diesen Einfluss kommen wir unten zurück, möchten jedoch vorweg bemerken, dass er bei so verdünnten Lösungen sehr hohe Beträge erreichen müsste. So entspräche z. B. im Intervalle 0·1 — 0·01 eine Bindung von 50 Mol Wasser pro Mol Säure rund 3% der Spannung, dass heisst also bei der Doppelkette etwa 0·0035 Volt.

[2]) Journ. Amer. Chem. Soc. **37**, 1445 (1915).

Tabelle 16.

C_1	C_2	π	Γ
0·1	0·01	0·1089	8·34
0·05	0·005	0·1109	8·67

etwas höher als nach Ringers Zahlen.

Die elektromotorische Bestimmung der Chlorionenkonzentration.

Hierfür stehen wieder drei Kettentypen zur Verfügung:

I. $Hg \mid HgCl\ HCl \mid HCl\ HgCl \mid Hg$
$C_1 \quad C_2$

II. $Hg \mid HgCl\ HCl \mid KCl \mid HCl\ HgCl \mid Hg$
C_1 konz. C_2

III. $Hg \mid HgCl\ HCl \mid KCl \mid KCl\ HgCl \mid Hg$
konz.

bzw. die analogen Formen mit Silber.

1. Salzsäure.

Typus I. Jahn[1]) hat bei 18° die Silberkombination gemessen, die Kette mit Quecksilber wurde von Nernst[2]) bei 18°, von Bjerrum[3]) und France und Moran[4]) bei 25° gemessen. Wir berechnen die beiden Reihen von Jahn, welche auf $C_2 = 0{\cdot}001665$ bzw. $C_2 = 0{\cdot}003329$ bezogen sind, in Intervallen mit Hilfe der oben (S. 21) angegebenen Überführungszahlen nach

$$\pi = 0{\cdot}0577 \cdot 2 \cdot (1 - n) \log \Gamma$$

und interpolieren die gefundenen Werte für Γ auf runde Konzentrationen, analog die beiden Hg-Ketten (für $C_1 = 0{\cdot}1$, $C_2 = 0{\cdot}01$ fand Nernst $\pi = 0{\cdot}0926$, Bjerrum $\pi = 0{\cdot}0935$). Man findet:

Tabelle 17.

C_1	C_2	Γ	Autor
0·01665	0·001665	9·18	Jahn
0·03	0·003	9·03	„
0·1	0·01	9·18	Nernst
0·1	0·01	9·06	Bjerrum
0·1	0·01	9·60	France und Moran

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **33**, 545 (1900).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **4**, 129 (1889).
[3]) Zeitschr. f. Elektrochemie **17**, 58, 391 (1911).
[4]) Journ. Amer. Chem. Soc. **46**, 19 (1924).

Typus II. Bjerrum hat auch die Quecksilberkombination bei 25° für $C_1 = 0{\cdot}1$, $C_2 = 0{\cdot}01$ mit gesättigtem und halbgesättigtem Chlorkalium im Zwischengefäss gemessen. Die Extrapolation ergibt als Differenz $\pi = 0{\cdot}0538$, woraus $\Gamma = 8{\cdot}15$ folgt.

Typus III. Fast den gleichen Wert erhält man nach Bjerrum bei 25° aus dem extrapolierten Werte für dasselbe Intervall nach diesem Typus III ($\pi = 0{\cdot}0532$, somit $\Gamma = 7{\cdot}96$).

Diese beiden letzten Werte sind nun wesentlich kleiner als die nach I gefundenen, im Gegensatz zu den Wasserstoffketten, wo die Abweichung nach der anderen Richtung lag. Angenommen, bei diesen habe, wie oben vermutet wurde, die Extrapolation auf zu grosse Spannungen, also zu grosses Ionenverhältnis Γ, geführt, so muss hier das Gegenteil vorliegen, da ja die Spannungen umgekehrt gerichtet sind. Wir vergleichen nochmals Bjerrums Werte für die Gasketten und die Kalomelketten, nach Typus III (vgl. S. 14), gemessen gegen die Normalelektrode, und finden:

Tabelle 17a.

		$\pi_{1\cdot75}$	$\pi_{3\cdot5}$	$\pi_{extr.}$	Diff.
H_2-Kette	$C = 0{\cdot}1$	$-0{\cdot}4059$	$-0{\cdot}4012$	$-0{\cdot}3965$	**0·0597**
	$C = 0{\cdot}01$	$-0{\cdot}4602$	$-0{\cdot}4582$	$-0{\cdot}4562$	
Hg-Kette	$C = 0{\cdot}1$	$-0{\cdot}0056$	$-0{\cdot}0020$	$+0{\cdot}0016$	**0·0532**
	$C = 0{\cdot}01$	$+0{\cdot}0532$	$+0{\cdot}0540$	$+0{\cdot}0548$	

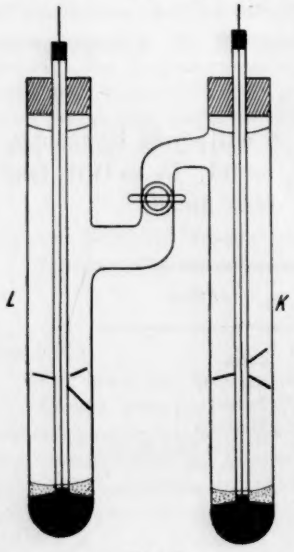


Fig. 5.

Haben wir nun die Differenz $\pi_{extr.} - \pi_{3\cdot5} = \pi_{3\cdot5} - \pi_{1\cdot75}$ hier zu gross angenommen, so ist der Unterschied der letzten Kolumne zu gross, und wenn wir etwa, was natürlich zu weit gehen würde, die Werte von $\pi_{3\cdot5}$ als extrapolierte Zahlen wählen wollten, so würde im ersten Falle 0·0570 statt 0·0597, im zweiten 0·0560 statt 0·0532 resultieren, die Diskrepanz also fast ganz verschwinden.

Diese Überlegung bestärkt also unsere Vermutung bezüglich der Ergebnisse von Schreiner (S. 16).

Die Widersprüche dieser Zahlen machen weitere Messungen wünschenswert. Wir haben solche an der Kalomelkette des Typus I mit Hilfe des im folgenden beschriebenen

einfachen Apparates ausgeführt, der wegen des grossen Rohrquerschnittes die Untersuchung recht hoch verdünnter Lösungen mit einem guten Kapillarelektrometer bequem und auf etwa ± 0·0001 Volt sicher vorzunehmen erlaubt[1]). Die Temperatur betrug 20°.

Tabelle 18.

$t°$	C_1	C_2	π	$(1-n)_{\text{Mittel}}$	Γ
20	0·1	0·05	0·0272	0·832	1·92
19	0·05	0·02	0·0361	0·830	2·38
19	0·02	0·01	0·0278	0·829	1·95
19	0·01	0·002	0·0665	0·828	4·93
20	0·1	0·002	0·1596	0·830	45·0

Γ ist berechnet nach $\pi = 0{\cdot}0581 \cdot 2 \cdot (1-n) \cdot \log \Gamma$.

2. Natriumchlorid.

Gemessen wurden bisher folgende Kettentypen:

I. $Hg \mid HgCl\ NaCl \mid NaCl\ AgCl \mid Hg$
$C_1 \quad C_2$

II. $Hg \mid HgCl\ NaCl \mid KCl\ HgCl \mid Hg$

III. $Hg \mid HgCl\ NaCl \mid$ konz. $KCl \mid KCl\ HgCl \mid Hg,$

worin auch Hg durch Ag ersetzt wurde.

Typus I. Nernst[2]) fand für $C_1 = 0{\cdot}125$, $C_2 = 0{\cdot}0125$ bei 18° 0·0402 Volt. Jahn[3]) mass zwei Serien mit Ag-Elektroden bei 18° und 13°.

Typus II und III. Nernst (loc. cit.) bestimmte nach II die Differenz für $C = 0{\cdot}1$ gegen die $^1/_{10}$ norm. Chlorkaliumkalomelelektrode bei 18° zu 0·0040 Volt (*Na*-Seite positiv), Bjerrum[4]) fand dafür 0·0041 bei 25° und weiter 0·0553 für $C = 0{\cdot}01$. Für dieselben Konzentrationen bestimmte er die Werte nach Typus III mit gesättigtem und halbgesättigtem Chlorkalium. Die Differenz für $C = 0{\cdot}1$ und $C = 0{\cdot}01$ stellt sich auf Grund der üblichen Extrapolation dar als $\pi = 0{\cdot}0544$.

---

[1]) In das Rohr L einschliesslich der Hahnbohrung wurde die konzentrierte, in R die verdünnte Lösung eingefüllt.

[2]) Loc. cit., 1889.

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **33**, 545 (1900); **50**, 129 (1904).

[4]) Zeitschr. f. Elektrochemie **17**, 58, 391 (1911).

Wir berechnen Jahns Zahlen des Typus I mit Hilfe der beigeschriebenen mittleren Werte der Überführungszahlen nach

$$\pi = 0{\cdot}0577 \cdot 2\, n_{Na} \log \Gamma \ (18°)$$

$$\pi = 0{\cdot}0567 \cdot 2\, n_{Na} \log \Gamma \ (13°)$$

und finden folgende Tabelle:

Tabelle 19.

$t°$	C_1	C_2	π	n_{Na}	Γ
18	0·006686	0·001674	0·0265	0·396	3·80
	0·008364	0·001674	0·0307	0·396	4·70
	0·01117	0·001674	0·0361	0·396	6·16
	0·01673	0·001674	0·0436	0·395	9·05
	0·0334	0·001674	0·0561	0·395	17·0
13	0·01985	0·00991	0·0126	0·392	1·91
	0·02985	0·00991	0·0202	0·392	2·82
	0·03973	0·01984	0·0123	0·391	1·89
	0·04972	0·01984	0·0165	0·391	2·34

Diese Zahlen für Γ, zu einer Kurve vereinigt, ergeben durch Interpolation den hier folgenden Wert für $C_1 = 0{\cdot}05$, $C_2 = 0{\cdot}01$.

Tabelle 20.

C_1	C_2	Γ	
0·05	0·01	4·46	Jahn Typus I
0·125	0·0125	7·62	Nernst „ I
0·1	0·01	8·32	Bjerrum Typus III

Wir haben mittels des auf S. 24 beschriebenen Apparates den Typus I mit *Hg*-Elektroden gemessen und folgendes bei 20° gefunden:

Tabelle 21.

C_1	C_2	π	n_{Mittel}	Γ
0·1	0·05	0·0121	0·393	1·84
0·05	0·02	0·0162	0·394	2·25
0·02	0·01	0·0131	0·395	1·93
0·01	0·002	0·0313	0·396	4·80

Der Vergleich mit der eben angeführten Tabelle ergibt etwas kleinere Werte von Γ (für 0·01 bis 0·05 $\Gamma = 4{\cdot}35$ gegen 4·46 bei Jahn, für 0·01 bis 0·1 $\Gamma = 8{\cdot}0$ gegen 8·36 bei Bjerrum).

Aus der von Allmand und Polack (siehe S. 13) gemessenen Doppelkette *Na*-Amalg. | *NaCl HgCl* | *Hg* folgt ebenfalls $\Gamma = 8{\cdot}0$ zwischen $C = 0{\cdot}1$ und $C = 0{\cdot}01$.

3. Lithiumchlorid

ist untersucht nach Typus I von Nernst (loc. cit.) bei 18° mit *Hg*-Elektroden, von Pearce und Mortimer[1]) und von Mc Innes und Beattie[2]) bei 25° mit *Ag*-Elektroden. Unter Benutzung der Formel

$$\pi = 0{\cdot}0577 \cdot 2\, n_{Li} \log \Gamma \,(18°)$$

$$\pi = 0{\cdot}0591 \cdot 2\, n_{Li} \log \Gamma \,(25°)$$

und der beigefügten Überführungszahlenmittelwerte finden wir nachstehende Tabelle.

Tabelle 22.

C_1	C_2	π	n_{Mittel}	Γ	Autor
0·1	0·01	0·0354	0·321	$9{\cdot}0_5$	Nernst 18°
0·1	0·01	0·03589	0·334	$8{\cdot}1_0$	Mc Innes und Beattie 25°
0·03	0·003	0·03760	0·341	$8{\cdot}5_6$	„
0·01	0·001	0·03906	0·343	$9{\cdot}1_9$	„
0·1	0·01	0·03583	0·334	$8{\cdot}0_5$	Pearce und Mortimer 25°
0·05	0·005	0·03640	0·339	$8{\cdot}0_0$	„

Die hier für für das Intervall 0·1 bis 0·01 auftretenden Differenzen in Γ sind wohl wenigstens zum Teil in der Unsicherheit von n begründet, welches nur bei 18° gemessen ist und von da auf 25° mit Hilfe der von Kohlrausch angegebenen Temperaturkoeffizienten für unendliche Verdünnung umgerechnet werden musste. Wäre danach, was wohl möglich ist, n zu hoch berechnet, so müssten die Werte für Γ bei 25° zu klein ausgefallen sein[3]).

Wir haben mit dem S. 24 beschriebenen Apparate die Kalomelkette für *LiCl* nach Typus I bestimmt. Folgende Zahlen für π wurden erhalten und zur Berechnung von Γ verwendet ($t = 20°$):

---

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **40**, 509 (1918).

[2]) Journ. Amer. Chem. Soc. **42**, 1117 (1920).

[3]) In den oben zitierten Abhandlungen sind auch die entsprechenden Konzentrationsdoppelketten mit *Li*-Anoden angegeben. Die daraus nach Helmholtz berechneten Überführungszahlen zeigen aber schlechte Übereinstimmung und liegen teils höher, teils tiefer als die hier benutzten. Dies ist wohl der Unsicherheit zuzuschreiben, welche den Messungen mit Lithiumamalgamelektroden anhaftet.

Tabelle 23.

C_1	C_2	π	n_{Mittel}	Γ
0·01	0·002	0·0265	0·331	4·88
0·02	0·01	0·0108	0·329	1·91
0·05	0·02	0·0132	0·324	2·23
0·1	0·05	0·0104	0·319	1·91
0·1	0·002	0·0598	0·322	39·2
0·1	0·01	0·0342 [1]	0·321	8·40

Die Kontrolle durch den vorletzten Wert ist befriedigend, denn die vier ersten ergeben $4{\cdot}88 \cdot 1{\cdot}91 \cdot 2{\cdot}23 \cdot 1{\cdot}91 = 39{\cdot}7$; fernerhin erhalten wir zwischen $C = 0{\cdot}1$ und $C = 0{\cdot}01$ das Produkt $1{\cdot}91 \cdot 2{\cdot}23 \cdot 1{\cdot}91 = 8{\cdot}25$ in Übereinstimmung mit den oben angeführten Literaturwerten und dem direkt gemessenen (8·4).

4. Chlorkalium.

Dem Typus I (S. 25) entsprechen die Messungen von Jahn[2], Nernst[3], Mc Innes und Parker[4], Bjerrum[5], Getman[6], von denen die drei letztgenannten bei 25°, die anderen bei 18° (bzw. 13°) ausgeführt worden sind. Zwischen diesen besteht im allgemeinen gute Übereinstimmung. Wir benutzen die Zahlen von Getman, aus denen sich Γ nach

$$\pi = 2 \cdot 0{\cdot}0591 \cdot 0{\cdot}496 \cdot \log \Gamma$$

bezogen auf $C = 0{\cdot}01$ wie folgt berechnet:

Tabelle 24.

C	Γ
0·1	8·49
0·08	6·91
0·0490	4·35
0·03994	3·70
0·0298	2·84
0·01499	1·48
0·01	(1·00)
0·005	0·496
0·001	0·108

[1] $t = 18°$.

[2] Zeitschr. f. physik. Chemie **33**, 545 (1900).

[3] Zeitschr. f. physik. Chemie **4**, 129 (1889).

[4] Journ. Amer. Chem. Soc. **37**, 1445 (1915).

[5] Zeitschr. f. Elektrochemie **17**, 58, 391 (1916).

[6] Journ. Amer. Chem. Soc. **42**, 1556. Der Wert für $C = 0{\cdot}005$ scheint mit einem kleinen Fehler behaftet zu sein (0·0005 Volt) Wir haben eine Ausgleichung der Kurve vorgenommen.

Vor Verwertung aller bisher gewonnenen Ergebnisse seien nun noch die anderen experimentellen Grundlagen kurz besprochen.

Gefrierpunkte.

Alle vier hier behandelten Elektrolyte sind kryoskopisch so genau untersucht, dass wir es für unnötig hielten, neue Messungen anzustellen. Im folgenden bedienen wir uns der Ergebnisse von Jahn, Harkins, Loomis, Bedford, Adams, Abegg, Flügel, Wildermann, Roth, die sämtlich in der neuen Auflage von Roth-Scheels Tabellen zitiert sind. Da wir die Konzentration C in Mol/Liter rechnen, so haben wir statt der Depressionskonstanten $E = 1{\cdot}855$ eine je nach der Verdünnung etwas abweichende Zahl E' benutzt, welche sich einfach als

$$E' = 1{\cdot}855 \cdot \frac{m}{C}$$

ergibt, wenn m die numerische Konzentration bedeutet. So wird z. B. bei $C = 0{\cdot}2$ für *NaCl* $E' = 1{\cdot}862$. Der Quotient der gefundenen Depression Δ zu E', $G = \Delta : E'$, ist die osmotische Konzentration, somit $G : C$ gleich van't Hoffs Faktor i.

Wir erhalten danach durch Interpolation folgende Übersicht für $i - 1$ bei den vier Stoffen:

Tabelle 25.

C	*HCl*	*NaCl*	*LiCl*	*KCl*
0·005	0·98	0·96	0·94	0·96
0·01	0·97	0·94	0·93	0·94
0·02	0·95	0·93	0·93	0·92
0·04	0·94	0·90	0·91	0·89
0·05	0·93	0·90	0·90	0·88
0·06	0·93	0·89	0·90	0·87
0·08	0·93	0·88	0·90	0·86
0·1	0·93	0·88	0·89	0·85

Leitfähigkeit.

Für alle vier Elektrolyte liegen ebenfalls gute Leitfähigkeitsbestimmungen vor. Wir benutzen die Zahlen von Kohlrausch[1]) für die drei Salze, von Goodwin und Haskell[2]) für Salzsäure. Die Grenzwerte μ_0 sind 128·5 für *KCl*, 108·3 für *NaCl*, 98·0 für *LiCl*, 378 für *HCl*.

[1]) Vgl. Roth-Scheel, Tabellen, 5. Aufl. (1923).

[2]) Phys. Rev. **19**, 369 (1904). — Vgl. auch A. Noyes und Cooper, Journ. Amer. Chem. Soc. **30**, 335 (1908) und Parker, Phys. Rev. **45**, 2017 (1923).

Es ergibt sich folgende Tabelle für $\mu : \mu_0$:

Tabelle 26.

C	HCl	$NaCl$	$LiCl$	KCl
0·0002	0·998	0·995	0·996	0·996
0·0005	0·995	0·990	0·990	0·989
0·001	0·991	0·983	0·983	0·983
0·002	0·986	0·975	0·973	0·975
0·005	0·982	0·958	0·956	0·960
0·01	0·977	0·941	0·938	0·945
0·02	0·967	0·919	0·916	0·926
0·04	0·953	0·892	0·888	0·902
0·05	0·948	0·883	0·877	0·893
0·06	0·944	0·876	0·868	0·886
0·08	0·936	0·860	0·852	0·875
0·1	0·930	0·849	0·839	0·865

Berechnung der Ionenkonzentrationen.

Nachdem wir nunmehr die nötigen Zahlengrundlagen gewonnen haben, vergleichen wir zunächst die Ergebnisse der verschiedenen Methoden mittels der Quotienten $D = i - 1$, $L = \mu : \mu_0$, $A = C_{Cl} : C$ und $K = C_k : C$, wobei C_{Cl} und C_k die elektrometrisch bestimmten Grössen für Chlorion und jeweiliges Kation bedeuten. Diese beiden Werte sind ausserdem in den folgenden Tabellen angeführt und aus den Werten von Γ (vgl. oben S. 11) durch Einsetzen eines Bezugswertes für $C = 0{\cdot}01$ abgeleitet. Den Bezugswert gewannen wir durch die Benutzung des Leitfähigkeitsbruches $\mu : \mu_0$ für eine sehr verdünnte Lösung und die — natürlich ein wenig unsichere — Annahme, dass näherungsweise noch bei $C = 0{\cdot}01$ Cl' und Kation gleiche Konzentrationen haben. Dann kann man aus den Kalomelketten Cl' für jene höhere Verdünnung entnehmen und somit die Ionenkonzentration für $C = 0{\cdot}01$ berechnen. Als Grundlage dienten hierbei die Werte für $C = 0{\cdot}002$, welche sich zu $\mu : \mu_0 = 0{\cdot}975$ für die drei Salze, 0·986 für HCl nach Tabelle 26 ergeben, und die Spannungsmessungen zwischen 0·01 und 0·002, welche für HCl $\Gamma = 4{\cdot}93$, für $NaCl$ $\Gamma = 4{\cdot}80$, für $LiCl$ $\Gamma = 4{\cdot}88$, für KCl $\Gamma = 4{\cdot}70$ (Jahn, Getman) liefern. Diese Zahlen sind vielleicht nur wegen der Messungsfehler verschieden, wir wollen deshalb ihren Mittelwert $\Gamma = 4{\cdot}87$ benutzen.

Dies ergibt nun die nächste Tabelle für die Konzentration c_1 des Chlorions und die des Kations b_1 (vgl. S. 4).

Tabelle 27.

C	HCl		$NaCl$		$LiCl$		KCl	
	c_1	b_1	c_1	b_1	c_1	b_1	c_1	b_1
0·002	0·00196	0·00196	0·00193	0·00193	0·00193	0·00193	0·00193	0·00193
0·01	0·00935	0·00935	0·00921	0·00921	0·00921	0·00921	0·00921	0·00921
0·02	0·0182	0·0173	0·0178	0·0174	0·0176	0·0170	0·0177	0·0172
0·05	0·043	0·038	0·040	0·040	0·039	0·040	0·041	0·039
0·1	0·083	0·069	0·074	0·072	0·075	0·078	0·077	0·073

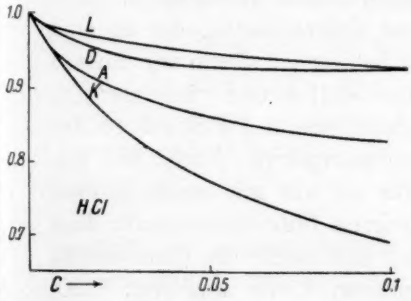


Fig. 6.

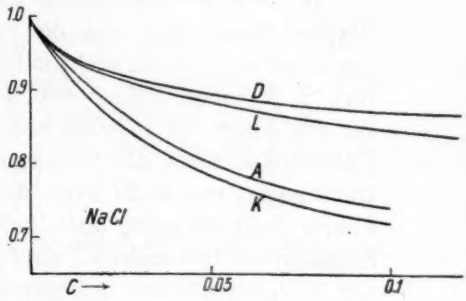


Fig. 7.

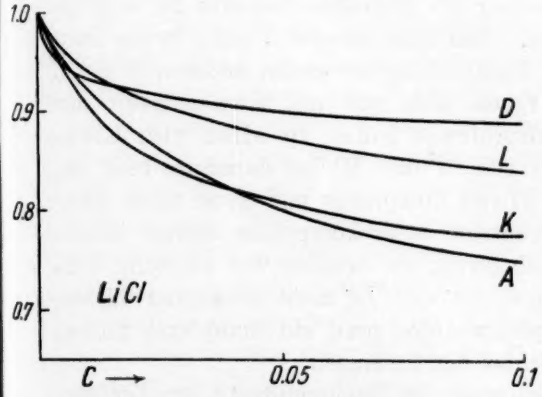


Fig. 8.

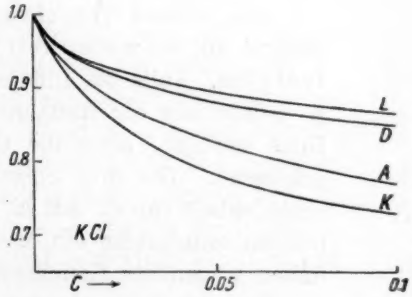


Fig. 9.

Die Zusammenstellung dieser Zahlen mit denen der Tabellen in den Diagrammen[1]) (Fig. 6—9) lässt zunächst qualitativ folgende Verhältnisse deutlich hervortreten.

[1]) In diesen bezieht sich die Kurve A auf Cl', K auf das andere Ion, D auf $i-1$, L auf $\mu : \mu_0$.

1. Leitfähigkeit (L) und Gefrierpunkt (D) ergeben nahe zusammenliegende Kurven, bei HCl und KCl liegt L, bei $NaCl$ D etwas höher, bei $LiCl$ schneiden beide einander bei ziemlich niedriger Konzentration; dies dürfte wohl reell sein. Im Ganzen treffen wir also wohlbekannte Verhältnisse.

2. Die Einzelionenkonzentrationen liegen wesentlich tiefer; dies ist die Bestätigung der vor etwa 25 Jahren von Jahn, allerdings nur für die Anionen, gefundenen und hervorgehobenen Tatsache, welche sich seitdem immer wieder gezeigt hat.

3. Diese beiden letzten Kurven laufen etwas verschieden. Für die drei Salze lässt sich die Realität des Unterschiedes, der an sich durchaus möglich ist, nicht mit Sicherheit behaupten. Denn wir müssen (vgl. S. 6) einen Fehler von 4% für das Kation und vielleicht 1% für das Anion für möglich halten. Dagegen scheint bei Salzsäure der Unterschied über die Versuchsfehler hinauszugehen. Nach den Betrachtungen von S. 29 kann die Kurve für Cl' nur mit einem kleinen Fehler behaftet sein, auch folgt aus anderen Untersuchungen[1]), dass Salzsäure relativ mehr Cl' enthält als KCl und $NaCl$; die Unsicherheit der $H^{\cdot}$-Konzentration ist zwar etwas grösser, dürfte aber (vgl. S. 20) kaum ausreichen, um ein Zusammenfallen mit der A-Kurve wahrscheinlich zu machen, so dass wir die gefundene K-Kurve für wesentlich zu niedrig halten sollten. Immerhin empfiehlt sich, bevor man weitere Schlüsse zieht, eine Nachprüfung auf einem anderen Wege[2]).

Aus diesem Vergleiche ergibt sich nun mit Notwendigkeit der Schluss auf Anwesenheit komplexer Ionen in allen vier Elektrolyten. Falls die Differenz von Cl' und $H^{\cdot}$ bei Salzsäure reell ist, so würde hier die Annahme eines Komplexes und zwar eines Kations genügen, ohne die Gegenwart eines komplexen Anions auszuschliessen. Die drei Salze hingegen, für welche wir vorläufig Verschiedenheit von Cl' mit $K^{\cdot}$ bzw. $Na^{\cdot}$ und $Li^{\cdot}$ nicht behaupten dürfen, müssen mindestens ein komplexes Anion und ein komplexes Kation haben wegen des Gleichgewichtes der Ladungen.

Es wäre nun, wie das seinerzeit für Thalliumnitrat[3]) durchgeführt wurde, der Vergleich der Ionenkonzentrationen mit der Gefrierpunktskurve nach den Überlegungen von S. 4 anzustellen.

---

[1]) Die von A. A. Noyes analytisch bestimmte Löslichkeitserniedrigung des Thallochlorides durch HCl ist etwas grösser als die durch KCl und $NaCl$ bewirkte; dies bestätigen unsere elektrometrischen Anionkurven.

[2]) Über das Ergebnis dieser Prüfungen wird später berichtet werden.

[3]) Zeitschr. f. Elektrochemie **28**, 463 (1922).

Hierbei stossen wir aber sofort auf einen Widerspruch. Denn eine nähere Diskussion der Gleichung (3) (S. 4) führt auf den Schluss, dass bei Anwesenheit von komplexen Ionen niemals die osmotische Kurve D oberhalb beider Kurven (A und K) für die extremen Ionen des Elektrolyten verlaufen kann, sondern höchstens mitten zwischen beiden oder beliebig tiefer, also

$$A > D \gtreqless K \quad \text{oder} \quad A \gtreqless D < K.$$

Dies findet man leicht, wenn man in Gleichung (3)

$$G - C + x = c_1 + (c_2 - x - b_2) = b_1 + (b_2 - y - c_2)$$

$c^2 \gtreqless x + b_2$ setzt und die Konsequenzen für die Differenz $b_2 - y - c_2$ zieht. Es ergibt sich dann, da die einzelnen Konzentrationen keine negativen Werte annehmen können, die Unmöglichkeit gewisser Konzentrationsbeziehungen. Nun ist aber immer gefunden worden

$$A < D > K,$$

gerade der einzige theoretisch ausgeschlossene Fall. Es muss also irgend eine ausser Betracht gelassene Erscheinung von wesentlichem Einflusse vorhanden sein und wir können kaum einen anderen Schluss ziehen als den, dass die osmotische Konzentration zu hoch erscheint, weil die kryoskopisch zur Geltung kommende Menge des Wassers tatsächlich kleiner ist als angenommen wurde; das bedeutet Bindung von Wasser durch den Elektrolyten, also Hydratation[1]).

Die kryoskopischen Ergebnisse — und natürlich auch alle auf der gleichen Grundlage gewonnenen[2]) — würden also für unsere Zwecke erst dann verwertbar sein, wenn der Betrag des „gebundenen" Wassers bekannt wäre. Nun hat man ja allerdings auf Grund des von Nernst angegebenen Prinzips Hydratationsverhältnisse aus Überführungszahlen abzuleiten versucht, indessen gibt dies Verfahren bekanntlich nur die Differenz der Werte für Anion und Kation, aber nicht die Summe. Dass diese Summe unter Umständen gar nicht sehr klein ist, folgt aus

---

[1]) Wir gebrauchen dieses Wort nur in dem allgemeinen Sinne, dass ein Teil des Wassers durch den Elektrolyten seine Eigenschaft als „Lösungsmittel" im Sinne der Theorie van't Hoffs verloren hat, und lassen es dahin gestellt, welcher Vorgang eigentlich erfolgt.

[2]) Z. B. Dampfdruckdepression. Es liegen hierfür Messungen an *KCl* und *LiCl* von Lovelace, Fraser, Müller und Sease, Journ. Amer. Chem. Soc. **38**, 515 (1916) und **43**, 102 (1921) vor; sie ergeben etwas andere Werte für i als die Gefrierpunktsmethode.

der Grösse der Differenz, für die schon recht beträchtliche Werte erhalten worden sind. So hat noch kürzlich Baborovsky[1]) für $LiCl$ in 0·1 molarer Lösung die Differenz 22 gefunden, d. h. Li' führt 22 Mol Wasser mehr bei der Elektrolyse mit als Cl'. Wir könnten umgekehrt — wie das schon vor langer Zeit H. C. Jones, W. Biltz u. a. getan haben — aus der kryoskopischen Anomalie eine rohe Schätzung der Summe ableiten, wenn wir jetzt näherungsweise den wahren Wert von i aus den elektrometrischen Ergebnissen entnehmen.

Beispielsweise würde man folgendes für $LiCl$ bei $C = 0{\cdot}1$ erhalten. Nehmen wir nur die extremen Ionen Li und Cl an, so ist

$$\frac{c_1}{C} = \frac{b_1}{C} = \alpha = 0{\cdot}76 \quad \text{und} \quad i = 1{\cdot}76.$$

Die Spaltung $2\,LiCl \leftrightarrows Li_2'' + Cl_2''$ ändert nicht die Molzahl; die Reaktion $3\,LiCl \leftrightarrows Li_2Cl' + LiCl_2'$ vermindert sie sogar.

Demnach wird

$$i_{\text{th.}} = 1 - \alpha - \beta - 3\gamma + 2\alpha + \beta + 2\gamma = 1 + \alpha - \gamma$$

wenn

$$\beta = \frac{b_2}{C} = \frac{c_2}{C} \quad \text{und} \quad \gamma = \frac{x}{C} = \frac{y}{C}.$$

Vernachlässigen wir γ, so ist

$$i_{\text{th.}} = 1 + \alpha = 1{\cdot}76 \text{ ein Maximalwert;}$$

lassen wir dagegen $LiCl$, Li_2'' und Cl_2'' weg, so wird $3\gamma = 0{\cdot}24$ und

$$i_{\text{th.}} = 1 + 0{\cdot}76 - 0{\cdot}08 = 1{\cdot}68 \text{ ein Minimalwert.}$$

Gefunden ist kryoskopisch (vgl. S. 29).

$$i_{\text{gef.}} = 1{\cdot}89.$$

Wenn nun von den in der Lösung vorhandenen ν Mol Wasser ξ zur Hydratation verbraucht sind, so folgt

$$\frac{i_{\text{gef.}} - i_{\text{th.}}}{i_{\text{gef.}}} = \frac{\xi}{\nu},$$

also, mit dem Mittelwerte $i_{\text{th.}} = 1{\cdot}72$, $\xi = \nu \,.\, 0{\cdot}090$, d. h., da pro Mol $LiCl$ $\nu = 550$ Mol Wasser vorhanden, so sind total $\xi = 50$ Mol Wasser „gebunden" (für $i = 1{\cdot}76$ folgt $\xi = 38$, für $i = 1{\cdot}68$ $\xi = 61$).

Dies ist also ungefähr die Summe der von allen Salzkomponenten gebundenen Mole Wasser. Da nach Baborovsky (l. c.) aus der Überführungszahl die Differenz 22 folgt, so erhalten wir unter der —

[1]) Rec. Trav. Chem. d. Pays-Bas **42**, 533 (1923).

natürlich nur rohen — Näherungsannahme, dass lediglich die Ionen hydratiert sind, die Ionenformeln ($Li^{\cdot}$ 36 aq) und (Cl' 14 aq). Diese Zahlen können vielleicht um 30 % falsch sein, machen aber doch den qualitativen Schluss auf beträchtliche Hydratation wahrscheinlich.

Jedenfalls ist die Berechnung nach Formel (1) bis (3) in diesen Fällen bis zur anderweiten sicheren Feststellung der Hydrateffekte zu vermeiden.

Hiernach bleibt noch der oben (S. 5) angedeutete Weg der Benutzung von Leitfähigkeit und Überführungszahl übrig. Wir wollen Gleichung (6) auf die beiden Spezialfälle $x = y = 0$ und $b_2 = c_2 = 0$ anwenden. Unsere Tabellen 27 (S. 31) gestatten die Annahme[1]), dass $c_1 = b_1$, und so erhalten wir für den ersten Fall, wo $c_2 = b_2$,

$$n_\Delta \cdot \mu C - c_1 v_1 = c_2 v_2$$
$$(1 - n_\Delta)\,\mu C - c_1 u_1 = c_2 u_2.$$

Um für v_2 und u_2 einen Anhalt zu haben, setzen wir in Analogie zum Falle des Thalliums $v_2 = v_1 \cdot 1{\cdot}65$, $u_2 = u_1 \cdot 1{\cdot}65$, d. h. wir nehmen die Beweglichkeit von Cl_2'' zu 106, die von Na_2'' zu 70 usw. an.

Danach erhalten wir je einen Wert für c_2 und z. B. für $NaCl$ folgende Tabelle.

Tabelle 28.

C	c_1	$v_2 c_2$	c_2	$u_2 c_2$	c_2	ϱ_c	w	k
0·1	0·073	0·83	0·008	0·46	0·007	0·7	0·013	0·4
0·08	0·060	0·60	0·006	0·35	0·005	0·7	0·010	0·4
0·05	0·039	0·35	0·003	0·20	0·003	0·5	0·005	0·3
0·02	$0{\cdot}017_5$	0·06	0·0006	0·03	0·0005	0·5	$0{\cdot}001_5$	0·2

Die beiden Werte für c_2, welche ja ziemlich unsicher sein müssen, ergeben einen Mittelwert, mittels dessen wir die Massenwirkungsformel $c_1^2 : c_2 = \varrho_c = \text{const.}$ prüfen können. Das Ergebnis zeigt die Tabelle 28, es scheint in der Tat ϱ_c nahezu konstant zu sein.

Weiterhin ist dann auch

$$w = C - c_1 - 2c_2$$

[1]) Dass diese ganz richtig ist, dürfen wir allerdings wohl kaum annehmen. Denn da aus ihr $c_2 = b_2$ folgt und c_1 für $NaCl$, KCl, $LiCl$ fast den gleichen Wert hat, müssten Chlor und die drei Metallionen ganz gleiche Komplexverhältnisse haben, was wohl sehr unwahrscheinlich ist.

berechenbar, sowie die dafür anzusetzende Beziehung

$$k \cdot w = c_1^2.$$

Auch k variiert nur innerhalb der Versuchsfehlergrenze.

Chlorkalium verhält sich ähnlich, das Lithiumsalz dagegen weist einen deutlichen Gang von ϱ_c und k auf.

Für den anderen Fall $c_2 = b_2 = 0$ erhalten wir

$$C - c_1 = w + 3x,$$

folglich, wenn wir $w = 0$ annehmen, den maximal möglichen Wert von x. Das Natriumsalz ergibt für diese Annahme

Tabelle 29.

C	c_1	x	v_3	u_3
0·1	0·073	0·009	74	61
0·08	0·060	$0·006_7$	77	64
0·05	0·039	$0·003_7$	83	69

Aus der Gleichung (6a) erhalten wir dann für v_3 und u_3 die hier eingezeichneten Werte, welche, abgesehen davon, dass sie nicht konstant sind, durch ihre Grösse Bedenken erregen, um so mehr, als sie ja für $w > 0$ noch grösser ausfallen würden[1]). Das Schema ist demnach weniger wahrscheinlich.

Es ist wohl kaum nötig, ausdrücklich zu betonen, dass den vorstehenden Berechnungen keinerlei quantitativer Wert zukommen kann. Dazu ist die Unsicherheit der Zahlengrundlagen noch zu gross. Wir haben sie auch nur angestellt, weil sie zurzeit die einzige Möglichkeit einer wenigstens qualitativen Abschätzung der Verhältnisse bieten. Unter diesem Vorbehalte glauben wir folgendes als wahrscheinliches Ergebnis betrachten zu dürfen.

1. Die Lösungen der drei Salze enthalten ausser den extremen Ionen merkliche Mengen komplexer Ionen noch bei Konzentrationen in der Nähe von $C = 0·01$ Mol/Liter. Dies muss angenommen werden, falls nicht die elektrometrische Ionenkurve in grobem Widerspruche mit der Leitfähigkeitskurve stehen soll. Wahrscheinlich dürfen auch in noch höheren Verdünnungen die Komplexe nicht vernachlässigt werden.

[1]) Nach Walden, Zeitschr. f. anorg. Chemie **28**, 373 (1900), ist für $Ag(CN)_2''$ bei 18° etwa $v = 44$, also vermutlich kleiner als der Wert für CN'. Andererseits allerdings scheint nach Davies und Huddleston [Journ. Chem. Soc. **125**, 260 (1924)] HF_2' schneller zu wandern als F'.

2. Vermutlich kommen in erster Linie die Komplexe Cl_2'', Na_2'' usw. in Betracht, in zweiter — besonders beim Lithiumsalze — auch Li_2Cl' und $LiCl_2''$ usf.

3. Die Anwesenheit komplexer Ionen macht die der gewöhnlichen Massenwirkungsformel zugrunde liegende Beziehung $w = C - c_1$ ungültig, der undissoziierte Teil hat tatsächlich eine Konzentration $w < C - c_1$. Demnach dürfen wir natürlich eine Konstanz von $k = c_1^2 : (C - c_1)$ nicht erwarten, auch nicht in der Form

$$k = \frac{\mu^2}{\mu_0 (\mu_0 - \mu)} \cdot C,$$

da ja in μ auch die Beweglichkeiten der Komplexe enthalten sind.

Die wahre Dissoziationskonstante ist also grösser als sie bisher aus Leitfähigkeiten abgeleitet wurde.

Wohl aber würde, falls nur Polymere der einfachen Ionen, also Cl_2'', Na_2'' auftreten, eine erweiterte Formel

$$\frac{c_1^2}{C - c_1} = \frac{2k\varrho}{k + \varrho},$$

wie sie für das Thalliumnitrat [Zeitschr. f. Elektrochemie **28**, 463 (1922)] in entsprechender Form tatsächlich nahe zutrifft, gelten können, wo ϱ die für beide Gleichgewichte $2\,Cl' \rightleftarrows Cl_2''$ und $2\,Na' \rightleftarrows Na_2''$ geltende Konstante wäre; allerdings nur für den Fall, dass Cl' und Na' gleichkonzentriert sind. Der Umstand, dass diese Gleichheit von ϱ sehr unwahrscheinlich, andererseits aber experimentell tatsächlich Cl' von Na' (bzw. den anderen Kationen) nur wenig verschieden gefunden worden ist, deutet weiterhin darauf, dass auch Komplexe wie Na_2Cl' und $NaCl_2''$ auftreten, wodurch die Verhältnisse sich verschieben würden.

In jedem Falle, besonders bei Anwesenheit gemischter Komplexe, muss aber angenommen werden, dass der undissoziierte Teil wesentlich geringere Konzentration hat, als gewöhnlich — ohne Berücksichtigung der komplexen Ionen — angenommen wird. Ja er scheint sogar so klein zu sein, dass man ihn als Bruchteil der Gesamtkonzentration fast ausser Betracht lassen kann, und damit würde der nach dem Vorgange von Sutherland in neuerer Zeit vielfach benutzten Hypothese der totalen Dissoziation starker Elektrolyte in endlichen Konzentrationen die bisher gänzlich fehlende tatsächliche Grundlage geschaffen sein. Allerdings ergibt sich auch zugleich die Notwendigkeit, in den auf sie gestützten theoretischen Entwicklungen die Anwesenheit komplexer Ionen zu berücksichtigen, was bisher nicht geschehen ist.

4. Die wohlbekannte Tatsache der Übereinstimmung von Leitfähigkeit und Gefrierpunktserniedrigung muss im Sinne der vorstehenden Ausführungen so gedeutet werden, dass beide zu hohe Werte für das

einfache Schema $AB \rightleftarrows A^{\cdot} + B'$ liefern, und zwar die Kryoskopie wegen der Hydratation, welche eine zu hohe Gesamtkonzentration vortäuscht, die Leitfähigkeit, weil in sie nicht nur die extremen Ionen $A^{\cdot}$ und B', sondern auch alle komplexen eingehen[1]).

[1]) In diesem Zusammenhange darf vielleicht auf den vor etwa 20 Jahren ausgesprochenen Satz verwiesen werden: „dass, wenn Leitfähigkeit und Gefrierdepression in der Tat zu denselben falschen Werten von Dissoziationsgraden führen sollten, dieses Faktum für die künftige Theorie der Lösungen von derselben Wichtigkeit sein müsste, wie es seinerzeit die Übereinstimmung beider Methoden für die Begründung der Dissoziationstheorie gewesen ist."

Leipzig, Physikalisch-Chemisches Institut der Universität.
März 1924.

Zur Prüfung des Nernstschen Wärmetheorems [1].

Von

W. H. van de Sande Bakhuyzen.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 3. 3. 24.)

Als Nernst im Jahre 1906 sein Wärmetheorem aufstellte, war eine Bestätigung mangels beweiskräftigen experimentellen Materials nicht möglich. Man hat seitdem verschiedentlich versucht, durch neue Messungen die Unterlagen für eine exakte Prüfung zu erbringen. Vor allem Nernst und seinen Schülern verdanken wir deshalb eine ganze Reihe äusserst wertvoller Messungen von spezifischen Wärmen bis zu den tiefsten Temperaturen hinab. Wenn trotzdem die Beweise, die namentlich von seiten der Nernstschen Schule gebracht worden sind, nicht immer überzeugen können, so liegt das wohl zum grössten Teil an den ausserordentlichen Schwierigkeiten jener Messungen, deren Ergebnisse nicht von derjenigen Genauigkeit sein können, wie sie das Nernstsche Theorem für seine Prüfung verlangt. Es wird eine unserer Aufgaben sein, zu zeigen, dass immer, wenn eine Diskrepanz zwischen beobachteten und nach dem Theorem berechneten Daten vorliegt, dieselbe zurückzuführen ist auf die Unzulänglichkeit der verwendeten Messungen. Dabei wird sich einmal herausstellen, dass eben die Beispiele, die nach Nernst das Theorem am sichersten begründen sollten, für eine Prüfung bei dem jetzigen Stande des experimentellen Materials vollkommen ungeeignet sind. Andererseits wird es sich zeigen, dass, je grösser die Genauigkeit der experimentellen Daten ist, eine desto bessere Übereinstimmung mit der Theorie erreicht wird. Man kann wirklich einige Beispiele anführen — vor allem wo elektrische statt

[1] Nach meiner Doktorarbeit, Leiden 1921.

kalorische Messungen zur Verwendung kommen können — in denen das Nernstsche Theorem unumstösslich erfüllt ist.

Weil in manchen Kreisen eben wegen einer gewissen Willkür in der bis jetzt gebrachten Prüfung ein Zweifel an der Richtigkeit des Theorems gehegt wird, scheinen mir die nachfolgenden Rechnungen Interesse beanspruchen zu dürfen.

§ 1. Wir gehen aus von der klassischen Formel:

$$F = E + T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_v,$$

wo

$F =$ die freie Energie,

$E =$ die totale Energie,

$v =$ das Volumen

bedeutet.

Vergleicht man zwei Zustände 1 und 2, die isotherm und reversibel ineinander überzuführen sind und führt ein:

$$F_1 - F_2 = A$$
$$E_1 - E_2 = U,$$

dann erhält man die in der physikalischen Chemie viel gebrauchte Beziehung:

$$A = U + T\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{v_1 v_2}. \tag{1}$$

Werden statt der Anfang- und Endvolumina die Anfang- und Enddrucke festgehalten, dann erhält man:

$$Z = W + T\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_{p_1 p_2}, \tag{2}$$

wo Z die Abnahme des thermodynamischen Potentials während der Reaktion und W die Abnahme der Wärmefunktion ist. Verläuft die betreffende Reaktion unter konstantem atmosphärischen Druck, dann wird die Formel (2):

$$Z = W + T\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_p. \tag{3}$$

Hat man es ausserdem mit einem kondensierten System zu tun, wo also die Volumänderung während der Umwandlung klein ist gegen das Volumen der reagierenden Stoffe, so wird die Abnahme des thermodynamischen Potentials gleich derjenigen der freien Energie, die Abnahme der Wärmefunktion gleich derjenigen der totalen Energie und Formel (3) wird einfach:

$$A = U + T\frac{dA}{dT}. \tag{4}$$

Integriert:

$$A = U - T\int_0^T \frac{dU}{dT}\frac{dT}{T} + CT, \qquad (5)$$

wo C eine Integrationskonstante darstellt.

Das Nernstsche Theorem verlangt:

$$C = 0,$$

so dass

$$A = U - T\int_0^T \frac{dU}{dT}\frac{dT}{T}.$$

§ 2. 1. Das System $S_{\text{rh.}} \rightleftarrows S_{\text{mon.}}$

Die spezifischen Wärmen der beiden Schwefelmodifikationen sind gemessen worden von Nernst, Koref, Wigand und Regnault[1]) und in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1.

T	c_p mon.	c_p rh.	Beobachter
83	0·0854	0·0843	Nernst
93	0·0925	0·0915	Nernst
138	0·1185	0·1131	Koref
198	0·1529	0·1473	Nernst
235	0·1612	0·1537	Koref
290	0·1774	0·1720	Wigand
293	0·1794	0·1705	Koref
299	0·1809	0·1727	Wigand
329	0·1844	0·1764	Regnault

Trägt man diese Messungen in einem Diagramm auf und legt durch die erhaltenen Punkte die wahrscheinlichen Kurven, so stellt die Differenz der Ordinaten die Wärmekapazität der Reaktion dar (siehe Fig. 1 und Tabelle 2).

Tabelle 2.

T	c_p mon. $-$ c_p rh. $= \frac{dU}{dT}$
83	0·0854 — 0·0843 = 0·0011
93	0·0925 — 0·0915 = 0·0010
138	0·1202 — 0·1182 = 0·0020
198	0·1498 — 0·1445 = 0·0053
235	0·1632 — 0·1564 = 0·0068
290	0·1786 — 0·1707 = 0·0079
293	0·1793 — 0·1713 = 0·0080
299	0·1807 — 0·1726 = 0·0081
329	0·1865 — 0·1782 = 0·0083

[1]) Nernst, Wärmesatz 1918, S. 87; Theoretische Chemie 1921, S. 786.

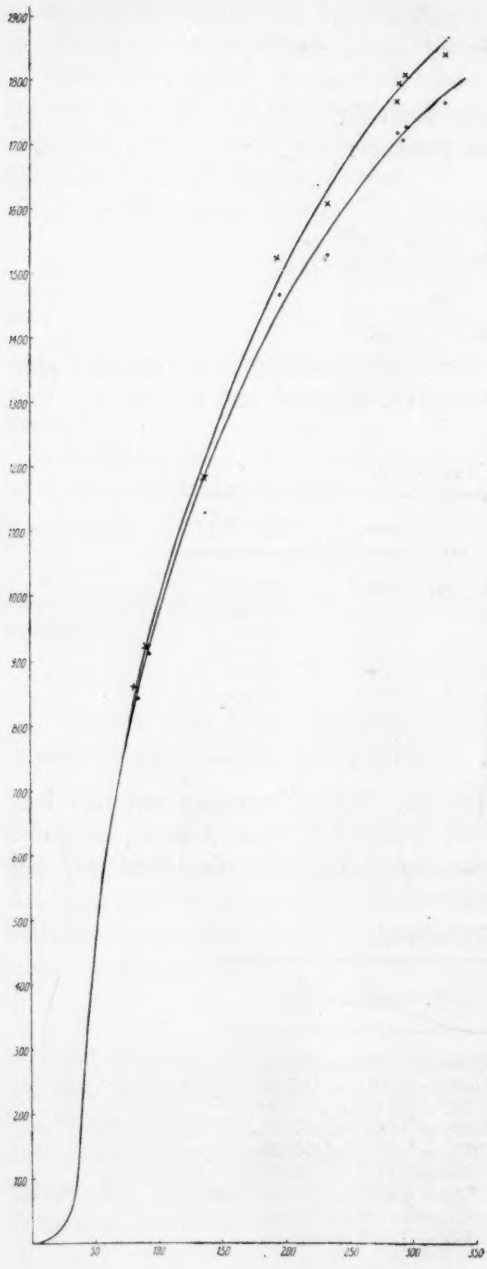


Fig. 1.

Durch graphische Integration findet man so:

$$\int_0^{273} (c_{\text{mon.}} - c_{\text{rh.}})\, dT = 0{\cdot}79 \text{ Kal.}$$

Die Umwandlungswärme ist von Brönsted[1]) und von Tammann[2]) bestimmt worden:

Tabelle 3.

T	U	Beobachter
273	2·40	Brönsted
368	3·19	Tammann

Für $T = 0$ ist also:

$$U_0 = 2{\cdot}40 - 0{\cdot}79 = 1{\cdot}61$$

und wegen $A_0 = U_0$:

$$A_0 = U_0 = 1{\cdot}61.$$

Nach Tabelle 2 ist die U-Kurve bis $T = 329$ bekannt und ausserdem der Tammannsche Wert für $T = 368$. Die Extrapolation der Kurve lässt sich wegen des nahezu linearen Anstiegs in diesem Temperaturbereich ziemlich genau ausführen. Die mittlere Wärmekapazität zwischen

$$T = 273$$

und

$$T = 368 \quad \text{ist}$$

$$\frac{3{\cdot}19 - 2{\cdot}40}{95} = 0.0083,$$

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **55**, 371 (1906).

[2]) Nernst, Theoretische Chemie 1921, S. 711.

was sehr gut übereinstimmt mit dem Wert für die mittlere Temperatur $T = 320$. Wir können also, einen linearen Verlauf der Kurve voraussetzend, die Wärmekapazität für $T = 368$ zu 0·0085 bestimmen.

Tabelle 4.

T	$\frac{1}{T}\frac{dU}{dT}$	$T\int_0^T \frac{1}{T}\frac{dU}{dT}\,dT$	U
100	0·0000120	0·060	1·64
150	0·0000166	0·187	1·73
200	0·0000264	0·472	1·92
250	0·0000280	0·936	2·23
300	0·0000270	1·54	2·61
350	0·0000250	2·25	3·03
368	0·0000212	2·51	3·19

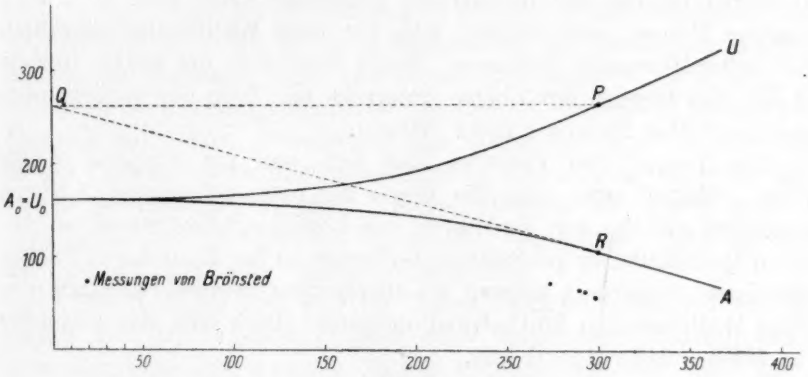


Fig. 2.

In der Tabelle 4 sind die Werte von

$$\frac{1}{T}\frac{dU}{dT};\ T\int_0^T \frac{1}{T}\frac{dU}{dT}\,dT \quad \text{und} \quad U$$

bis zu $T = 368$ in Temperaturintervallen von 50° zusammengestellt.

Mit Hilfe dieser Daten ist man in der Lage, die U- und A-Kurven zu konstruieren (Fig. 2).

Weil unterhalb 83 K Messungen für die spezifische Wärme nicht vorliegen, ist der Wert des Integrals

$$\int_0^{100} \frac{1}{T}\frac{dU}{dT}\,dT$$

wohl nicht sehr genau. Um zu zeigen, dass das Integral

$$\int_0^T \frac{1}{T}\frac{dU}{dT}\,dT$$

für tiefe Temperaturen konvergiert, müsste man die spezifischen Wärmen der beiden Schwefel-Modifikationen in zwei Einstein- oder Debije-Formeln darstellen können; das scheint aber wegen Molekülbindung nicht möglich [1]). Wohl kann man nach Nernst [2]) die spezifische Wärme des rhombischen Schwefels wiedergeben durch die Formel

$$C_p = \frac{1}{4}F(74) + \frac{3}{4}F(510),$$

wo F eine Nernst-Lindemannsche Funktion darstellt. Für die spezifische Wärme des monoklinen Schwefels kann man aber eine derartige Formel nicht bilden, weil für diese Modifikation unterhalb 83 K keine Messungen vorliegen. Somit lässt sich der exakte Beweis für die Konvergenz des obigen Integrals mit Hilfe des vorliegenden experimentellen Materials nicht bringen.

Das Nernstsche Theorem lässt sich nun auf doppelte Weise prüfen. Einmal kann man die Werte der oben gefundenen A-Kurve vergleichen mit den von Brönsted aus Löslichkeitsbestimmungen der beiden Modifikationen gefundenen A-Werten (in der Figur durch Punkte bezeichnet), ausserdem müssen die thermodynamischen Potentiale der beiden Modifikationen im Umwandlungspunkt gleich sein, das heisst für $T = 368{\cdot}5$ müsste $A = 0$ sein.

Tabelle 5.

T	$A_{exp.}$	$A_{ber.}$
273	0·72	1·20
288·5	0·64	1·12
291·6	0·63	1·10
298·3	0·57	1·07

Wie man aus Tabelle 5 ersieht, weichen die experimentellen Werte von A von den nach dem Nernstschen Theorem berechneten nicht unerheblich ab. Ferner ist A beim Umwandlungspunkt nicht Null wie das Theorem verlangt, sondern 0·68. Extrapoliert man die A-Kurve

[1]) Nernst, Wolfskehl-Vortrag, S. 86.
[2]) Solvay-Kongress 1911, Halle, S. 220.

so gut wie möglich, dann wird sie die Abszisse sicher nicht unterhalb $T = 430$, wahrscheinlich zwischen $T = 430°$ und $460°$ schneiden.

Nun sollte im Umwandlungspunkt wegen $A = 0$

$$U = T\int_0^T \frac{1}{T}\frac{dU}{dT}dT$$

sein, während sich der Integralwert zu 2·51, die direkte Bestimmung von U dagegen zu 3·19 ergibt. Da wir annehmen können, dass die Messung der Umwandlungswärme keinen merklichen Fehler enthält, so müsste demnach die rechte Seite der obigen Gleichung, d. h. aber die Differenz der beiden spezifischen Wärmen $\frac{dU}{dT}$, die Abweichung zwischen den beiden Werten verursachen. Da diese Differenz $\frac{dU}{dT}$ nur 1—5 % der Werte dieser spezifischen Wärmen selbst beträgt, so sind die vorkommenden Fehler in der Bestimmung der spezifischen Wärmen vollkommen imstande, eine Abweichung von sogar 25 % in der berechneten Umwandlungswärme herbeizuführen. Gegen das Nernstsche Theorem kann diese Abweichung also nichts aussagen. Andererseits ist die Umwandlung von rhombischen in monoklinen Schwefel nicht gerade geeignet, ein Beispiel für das Theorem zu liefern, weil die Genauigkeit der betreffenden Messungen bei weitem nicht ausreicht zur Durchführung einer exakteren Rechnung.

Nernst findet (loc. cit.) als Umwandlungstemperatur $T = 369·5$ anstatt $T = 368.5$, indem er U in einer Reihe nach Potenzen von T entwickelt, bei der zweiten Potenz abbricht und das Glied mit T streicht, also:

$$U = 1·57 + 1·15\ 10^{-5}\ T^2.$$

Die Wärmekapazität sollte demnach linear von der Temperatur abhängen. In diesem Falle trifft das nicht annähernd zu, wie schon von Kruyt[1]) hervorgehoben wurde.

Aus der Figur ersieht man, dass Korefs Messungen wahrscheinlich zu niedrig sind. Die Messungen von Wiegand scheinen nicht so falsch zu sein als es Nernst vermutet.

Es ist nicht unbedenklich, mit Hilfe der Differenzen der gemessenen spezifischen Wärmen die U-Kurven zu konstruieren. Wie oben ausgeführt, kann ein kleiner Fehler in den spezifischen Wärmen zu grossen Abweichungen in diesen Differenzen führen. Daher ist es

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **81**, 738 (1911)

richtiger, wenn man aus allen Messungen zunächst die wahrscheinlichsten Kurven für die einzelnen spezifischen Wärmen konstruiert und nachher die Differenzen ausmisst.

2. Das System $CuSO_4 \cdot H_2O \rightleftarrows CuSO_4 + H_2O$[1]. Die spez. Wärme der reagierenden Bestandteile sind von Koref[2]) und H. Schottky[3]) einerseits, von Nernst und Schwers[4]) andererseits bestimmt worden. Koref und Schottky geben die spezifischen Wärmen von $CuSO_4$ und $CuSO_4 . H_2O$ nicht einzeln, sondern nur ihre Differenzen an. Die Messungen scheinen nicht sehr genau zu sein, da während der Messung die Temperatur sich nicht unerheblich änderte, die Ergebnisse also über einen gewissen Temperaturbereich gemittelt sind.

Tabelle 6.

	Temperaturbereich in Grad	Spez. Wärme pro Gramm	Molekularwärme
$CuSO_4$	0 bis 77·4	0·1311	21·04
	0 „ 76·8	0·1294	
	− 188·7 „ 80·4	0·0883	14·26
	− 188·7 „ 79·9	0·0882	
$CuSO_4 . HO_2$	0 „ 77·4	0·1537	27·57
	0 „ 76·6	0·1533	
	− 189·2 „ 79·8	0·1022	18·43
	− 188·7 „ 79·6	0·1030	

Siggel — von dem die Rechnung im Nernstschen Buch stammt — verwendet nun offenbar diese mittleren Temperaturen als diejenigen, für die die gemessenen spezifischen Wärmen genau gelten sollen und findet für die Differenz der Molekularwärmen von $CuSO_4 . H_2O$ und $CuSO_4$ 4·16 bzw. 6·50. Wir finden aus obiger Tabelle:

$$18{\cdot}43 - 14{\cdot}26 = 4{\cdot}17 \text{ bzw. } 27{\cdot}57 - 21{\cdot}04 = 6{\cdot}53;$$

also dieselben Werte.

Ferner gibt es nach Mitteilung von Siggel nichtveröffentlichte Messungen von Nernst und Schwers der spezifischen Wärmen des Kristallwassers, welche zusammen mit den spezifischen Wärmen des Eises von Nernst die Wärmekapazität der Reaktion zu liefern vermöchten. Durch diese Messungen ist eine Kurve gezogen worden.

[1]) Siggel, Zeitschr. f. Elektrochemie **19**, 340 (1913); Nernst, Wärmesatz 1918, S. 91.
[2]) Sitzungsber. d. Berl. Akad. d. Wiss. 1910, S. 258.
[3]) Zeitschr. f. physikal. Chemie **64**, 415 (1908).
[4]) Siggel, loc. cit.

Siggel teilt ausschliesslich die Wärmekapazität der Reaktion in Temperaturintervallen von 40° mit, also Interpolationswerte. Man muss sich also mit diesen von Siggel angegebenen interpolierten Werten begnügen; richtig experimentelle Daten werden nicht mitgeteilt.

Siggel gibt für die Kurve der $\frac{dU}{dT}$ folgende Gleichung an:

$$\frac{dU}{dT} = 0{\cdot}0053\, T + 10^{-29} \cdot T^{12}.$$

Mit Hilfe dieser Formel und einer Hydratationswärme wird für eine geeignete Temperatur U und dann vermittels des Nernstschen Theorems der U entsprechende Wert von A berechnet. Diese Rechnung ist aber sehr willkürlich. Abgesehen davon, ob eine Reihenentwicklung dieser Form die experimentellen Daten mehr oder weniger gut darstellen kann, sind jedenfalls unterhalb $T = 60$ K Daten nicht vorhanden. Es lässt sich auch nicht vermuten, wie die Kurve in diesem Gebiete aussieht. Wären die einzelnen spezifischen Wärmen der reagierenden Stoffe bekannt, dann könnte man mit Hilfe einer Debye-Funktion mit einer gewissen Annäherung bis zum absoluten Nullpunkt extrapolieren. Weil die spezifische Wärme des Eises von Nernst bis zu $T = 20$ K gemessen worden ist, könnte man prüfen ob sie bei $T = 60$ K schon das T^3-Gesetz befolgt; dann würde infolge kräftigerer Bindung die spezifische Wärme des Kristallwassers sicher T^3 proportional sein und man könnte mit Hilfe der spezifischen Wärme bei $T = 60$ K bis zum absoluten Nullpunkt extrapolieren. Leider gilt aber bei $T = 60$ K das T^3-Gesetz für Eis noch nicht.

Angesichts dieser unvollständigen experimentellen Daten scheint es wohl ausgeschlossen, bei dieser Reaktion über die Gültigkeit des Nernstschen Theorems zu urteilen. Denn für eine exakte Rechnung müsste man in der Formel:

$$A = U - T\int_0^T \frac{dU}{dT}\frac{dT}{T},$$

$\frac{1}{T}\frac{dU}{dT}$ als Funktion der Temperatur bis zum absoluten Nullpunkt herab kennen und gerade für tiefe Temperaturen kann dieser Ausdruck sehr empfindlich sein gegen Ungenauigkeiten in $\frac{dU}{dT}$.

Bevor die Messungen von Nernst und Schwers betreffs der spezifischen Wärmen von $CuSO_4 . H_2O$ und $CuSO_4$ veröffentlicht werden — die Siggelsche Abhandlung spricht über Messungen bis

zu $T = 20$ Kal. herab — ist es unmöglich, mit der obigen Reaktion das Nernstsche Theorem zu prüfen.

3. Auch das System $AgJ \rightleftarrows Ag + J$[1]) scheint vorläufig noch nicht sehr geeignet, die Gültigkeit des Nernstschen Theorems zu prüfen. Zwar findet Nernst eine Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie bis auf 0·1%. Es fragt sich aber, ob die Messungen der spezifischen Wärme des festen Jods von Günther[2]) nicht zu stark durch einen bei sehr niedriger Temperatur auftretenden Umwandlungspunkt beeinflusst werden.

Es ist klar, dass Fehler in der spezifischen Wärme gerade bei sehr tiefen Temperaturen die Berechnung des Integrals $\int \frac{dU}{dT}\frac{dT}{T}$ und somit die von A stark beinflussen müssen. Es stimmt denn auch die Berechnung der chemischen Konstante des Jods[3]) nicht mit dem theoretisch geforderten Wert. Berechnet man, wie gross die spezifische Wärme des festen Jods sein soll, damit die Dissoziation des Joddampfes den richtigen Wert der chemischen Konstante liefert, dann findet man für die charakteristische Temperatur des festen Jods $\beta\nu = 185$ anstatt des Güntherschen Wertes $\beta\nu = 106$. Berechnet man nun aber mit diesem Werte nach dem Nernstschen Theorem die Abnahme der freien Energie der Reaktion $AgJ \rightleftarrows Ag + J$, dann findet man einen Wert für A der um 700 Kal. höher ist als es die Messung lehrt.

Diese Reaktion sollte man also zur Prüfung des Nernstschen Theorems besser nicht heranziehen.

4. Clark-Element.

$$Zn\text{-Amalgam} - ZnSO_4 \cdot 7H_2O - Hg_2SO_4 - Hg.$$

Weil der kryohydratische Punkt von $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ bei $-7°$ C. liegt, wird unterhalb dieser Temperatur die Lösungswärme von $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ bei der Reaktion keine Rolle spielen. Für $-7°$ C. ist nun von Pollitzer 1911 nach dem Nernstschen Theorem aus Reaktionswärme und spezifischen Wärmen der an der Reaktion teilnehmenden Stoffe die elektromotorische Kraft des Elements berechnet worden. 1913 konnte er die Rechnung verbessern, da inzwischen die spezifischen Wärmen genauer bestimmt waren. Die gefundene Übereinstimmung ist sehr schön, da die Rechnung und die Messung beide 1·456 Volt als elektro-

[1]) Nernst, Wärmesatz, S. 93.

[2]) Ann. d. Physik **51**, 828 (1916).

[3]) Stern, Ann. d. Physik **44**, 497 (1914); Nernst, Zeitschr. f. Elektrochemie **22**, 185, (1916); Braune und Ramstetter, Zeitschr. f. physik. Chemie **102**, 480 (1922).

motorische Kraft ergeben. Doch ist diese Übereinstimmung wohl zufällig, da die experimentellen Fehler in den kalorischen Messungen grössere Differenzen zwischen dem berechneten und gemessenen Wert erwarten lassen.

Die Reaktionswärme findet Pollitzer aus den Bildungswärmen von $ZnSO_4 . 7 H_2O$ (Thomsen, Berthelot) und Hg_2SO_4 (Varet) zu 77530 Kal. bei $T = 290°$. Benutzt man dagegen die Reaktionswärme, wie diese aus elektrischen Messungen berechnet werden kann, dann ist die Übereinstimmung weniger befriedigend. Man verwendet dazu z. B. die Formel für die EMK des Elementes von Jaeger und Kahle

$$E_t = E_{15} - 0{\cdot}00119\,(t - 15) - 0{\cdot}000007\,(t - 15)^2 \text{ Volt.}$$

Nun gilt diese Formel oberhalb der kryohydratischen Temperatur, wo also immer ausser festem Hydrat eine wässerige Zinksulfatlösung anwesend ist. Strömt nun eine gewisse Menge Elektrizität durch das Element, dann wird für die Abnahme der chemischen Energie ausser der Lösungswärme von Zink und Quecksilber und der Bildungswärmen von $ZnSO_4 . 7 H_2O$ und Hg_2SO_4, auch die Lösungswärme von $ZnSO_4 . 7$ aq. eine Rolle spielen.

Das wird aber, wie gesagt, beim Element unterhalb der kryohydratischen Temperatur nicht der Fall sein und somit muss die Reaktionswärme um diese Lösungswärme korrigiert werden.

Nun besteht die Reaktionswärme aus drei Teilen:

1. Die Entmischungswärme des Zinkamalgams.
2. Die Differenz der Bildungswärmen von $ZnSO_4$ und Hg_2SO_4.
3. Die Wärmemenge, die bedingt wird durch folgende Reaktion:

$$ZnSO_4 + \frac{7}{A-7}\, ZnSO_4 . A H_2O = \frac{A}{A-7}\, ZnSO_4 . 7 H_2O,$$

wo A die Anzahl Wassermoleküle darstellt, die bei der betreffenden Temperatur in der gesättigten Zinksulfatlösung auf ein Molekül $ZnSO_4$ kommen.

Letztere Wärmemenge beträgt nach Mees[1]) 25892 Kal. bei $T = 291$; die Bildungswärme von $ZnSO_4 . 7 H_2O$ aus $ZnSO_4$ und $7 H_2O$ ist 22530 Kal.

Aus der Formel von Jaeger und Kahle berechnet sich für die chemische Energie 82403 Kal.

---

[1]) Thermodynamica van het Clark-Normaalelement, S. 90 usw. Diss. Utrecht 1916.

Es ist also die chemische Energie des Clark-Elementes, wenn es in festem Zustande bei $T = 291°$ existenzfähig wäre

$$82403 - 25892 + 22530 = 79041 \text{ Kal.}$$

Da die bekannten spezifischen Wärmen die Reaktionswärme nach Pollitzer bei $T = 291°$ zu $77530 + 90 - 31 = 77589$ Kal. ergeben, ist unser Wert also ungefähr 1500 Kal. höher als der von Pollitzer berechnete. Nach dem Nernstschen Theorem findet man nun für die EMK $\pi = 1{\cdot}488$ Volt, während die Messung $\pi = 1{\cdot}456$ Volt ergeben hat.

Die Übereinstimmung ist immer hingesichts der Unsicherheit in den spezifischen Wärmen bei tiefen Temperaturen[1]) noch recht befriedigend.

5. Von Seibert, Hulett und Taylor[2]) ist das Element

$$Cd - CdSO_4\,{}^8/_3\,H_2O - Hg_2SO_4 - Hg$$

untersucht worden. Die Reaktionswärme dieses Elementes ist bei $T = 290°$ von Cohen und Helderman[3]) zu 52927 Kal. bestimmt worden.

Da $T = 290°$ eine Temperatur oberhalb des kryohydratischen Punktes von $CdSO_4 . {}^8/_3\,H_2O$ ist, muss hier gerade wie beim Clark-Element die Umrechnung auf den festen Zustand erfolgen.

Es besteht die Reaktionswärme des Systems in festem Zustande aus zwei Teilen:

1. Die Differenz der Bildungswärmen von $CdSO_4$ und Hg_2SO_4.
2. Die Hydratationswärme von $CdSO_4\,{}^8/_3\,H_2O$.

Erstere Wärmemenge ist nach Cohen und Helderman 45185 Kal., letztere 8204 Kal., so dass die chemische Energie des Elements bei $T = 290°$ 53389 Kal. betragen würde, falls das Element bei dieser Temperatur in festem Zustande existenzfähig wäre.

Zufällig ist dieser Wert nahezu übereinstimmend mit dem Wert 52927 Kal., den Cohen und Helderman für die chemische Energie des Elementes bei $T = 290°$ berechnet haben und welcher von Seibert, Hulett und Taylor irrtümlich ihren Berechnungen zugrunde gelegt wird. Die Rechnung ergibt für die EMK $\pi = 1{\cdot}082$ Volt, während gemessen wurde $\pi = 1{\cdot}071$ Volt[4]).

---

[1]) Kamerlingh Onnes und Holst, Leiden Comm. 142c.

[2]) Journ. Amer. Chem. Soc. **39**, 38 (1917).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **89**, 287 (1915).

[4]) In meiner Doktorarbeit ist an der betreffenden Stelle ein Versehen eingeschlichen, das hierbei richtig gestellt worden ist.

6. $Pb—PbCl_2—AgCl—Ag$. Von Braune und Koref[1]) ist die Reaktionswärme aus den Bildungswärmen von $PbCl_2$ und $AgCl$ zu

$$85700 - 2{\cdot}30410 = 24880 \text{ Kal. bei } T = 290$$

berechnet worden. Genauer kann man diesen Wert aus den Messungen der elektromotorischen Kraft und deren Temperaturkoeffizienten berechnen. Es ist die EMK

$$\pi = 0{\cdot}4917 - 0{\cdot}000165\, t \text{ [Brönsted[2])]},$$
$$\pi = 0{\cdot}4916 - 0{\cdot}000132\, t \text{ [Günther[3])]}.$$

Im Mittel:

$$\pi = 0{\cdot}4917 - 0{\cdot}000148\, t$$

wo t die Anzahl Grade Celsius oberhalb $T = 273$ ist.

Hieraus berechnet man für die Reaktionswärme bei $T = 293$:

$$U_{293} = 2\,(0{\cdot}4888 + 293 \cdot 0{\cdot}000148)\; 96500 \cdot 0{\cdot}2391$$
$$= 24560.$$

Aus diesem Wert und den bekannten spezifischen Wärmen der an der Reaktion teilnehmenden Stoffe kann man A_{293} berechnen und hieraus π_{293}.

So findet man für $T = 293$

$$\pi = 0{\cdot}474 \text{ Volt},$$

während die Beobachtung ergibt:

$$\pi = 0{\cdot}489 \text{ Volt}.$$

7. Das Element: $Hg—HgCl—AgCl—Ag$ ist von Brönsted[4]) untersucht worden. Die aus den elektrischen Daten berechnete Reaktionswärme ist bei $T = 290$ 1410 Kal. Brönsted berechnet nach dem Nernstschen Theorem

$$\pi_{234} = 0{\cdot}026 \text{ Volt},$$

während die Extrapolation der Messung bis zu $T = 234$ herab

$$\pi_{234} = 0{\cdot}023 \text{ Volt} \quad \text{ergibt.}$$

8. Gleichfalls von Brönsted[5]) wurde das Element

$$Pb—PbCl_2—HgCl—Hg$$

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **87**, 193 (1914).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **56**, 645 (1906).
[3]) Zeitschr. f. Elektrochemie **23**, 197 (1917).
[4]) Zeitschr. f. Elektrochemie **19**, 754 (1913).
[5]) Zeitschr. f. Elektrochemie **19**, 754 (1913).

untersucht. Er findet:

$$\pi = 0{\cdot}5282 + 0{\cdot}000197\, t$$

und

$$\pi = 0{\cdot}5274 + 0{\cdot}00018\, t,$$

während eine Messung von Günther[1]) liefert:

$$\pi = 0{\cdot}5277 + 0{\cdot}00021\, t.$$

Im Mittel nehmen wir:

$$\pi = 0{\cdot}5278 + 0{\cdot}000196\, t.$$

Hieraus ergibt sich:

$$U_{290} = 10870.$$

Nach dem Nernstschen Theorem berechnet sich jetzt:

$$\pi_{234} = 0{\cdot}512$$

und nach den Messungen

$$\pi_{234} = 0{\cdot}521.$$

9. Das Element: $H_2—H_2O—HgO—Hg$ ist von Brönsted[2]) untersucht und von Kohner und Winternitz[3]) zur Berechnung der chemischen Konstante des einatomigen Wasserstoffs herangezogen worden.

Nun kann man aber umgekehrt diese chemische Konstante entweder aus der Quantentheorie oder aus dem Gleichgewicht fest-Dampf berechnen, und mit Hilfe dieses Wertes und der thermischen Daten der Reaktion vermittels Anwendung des Nernstschen Theorems die elektromotorische Kraft des obigen Elements berechnen. Es ist vielleicht nicht überflüssig, die Rechnung auszuführen, da die Kohner-Winternitzsche Rechnung schwerverständlich ist.

Betrachten wir also die Reaktion

$$HgO + H_2 = Hg + H_2O.$$

Nennt man die Entropie eines Mols H_2, HgO, Hg, H_2O bzw. S_{H_2}, S_{HgO}, S_{Hg} und S_{H_2O}, dann ist

$$S_{H_2} + S_{HgO} - S_{Hg} - S_{H_2O} = \frac{U + RT}{T}$$

wo U die Energieabnahme und RT die auf das System verrichtete Arbeit ist. Also:

---

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **23**, 197 (1917).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **65**, 84, 744 (1909).
[3]) Physik. Zeitschr. **15**, 393 (1914).

$$S_{H_2} = \frac{U + RT}{T} - S_{HgO} + S_{Hg} + S_{H_2O}. \tag{1}$$

Andererseits ist die Entropie des Wasserstoffs in idealem Gaszustande:

$$S_{H_2} = R \ln v_{H_2} + c_v \ln T + \int_0^T \frac{c^r_{H_2}}{T} dT + S_0 \tag{2}$$

wo:

c_v = die spezifische Wärme pro Mol des einatomigen Wasserstoffs,

$c^r_{H_2}$ = die spezifische Wärme der Rotation,

v_{H_2} = das Volumen eines Mols Wasserstoffs bei der Temperatur T unter dem Gleichgewichtsdruck,

S_0 = die Entropiekonstante des Wasserstoffs.

Nun ist die chemische Konstante mit S_0 verbunden durch die Beziehung:

$$C = \frac{R \ln R + S_0 - c_p}{R} 0{\cdot}4343. \tag{3}$$

Durch Kombination von (1), (2) und (3) und Anwendung des Boyleschen Gesetzes $v_{H_2} \cdot p_{H_2} = RT$ erhält man:

$$\left.\begin{aligned} \ln p_{H_2} = &- \frac{U + RT}{RT} + \frac{1}{R}\int_0^T \frac{c_{HgO}}{T} dT - \frac{1}{R}\int_0^{T_s} \frac{c^{sol.}_{Hg}}{T} dT - \frac{\sigma}{RT_s} \\ &- \frac{1}{R}\int_0^T \frac{c^{liq.}_{Hg}}{T} dT - \frac{1}{R}\int_0^T \frac{c_{H_2O}}{T} dT + \frac{5}{2} \ln T \\ &+ \frac{1}{R}\int_0^T \frac{c^r_{H_2}}{T} dT + \frac{5}{2} + \frac{C}{0{\cdot}4343}, \end{aligned}\right\} \tag{4}$$

wo σ die Schmelzwärme und T_s die Schmelztemperatur des Quecksilbers darstellt.

Wir wählen für T den Schmelzpunkt des Eises $T = 273{\cdot}1$. Nun ist $U + RT = 47910$ Kal. Dieser Wert berechnet sich aus der EMK des von Brönsted[1]) untersuchten Elementes $H_2—H_2O—HgO—Hg$ und dessen Temperaturkoeffizienten.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **65**, 84, 744 (1909).

Für die spezifischen Wärmen sind dieselben Daten verwendet worden, die auch Kohner und Winternitz benutzt haben. Für die Literatur sei auf ihre Verhandlung loc. cit. hingewiesen. Die Integrale berechneten wir mittels graphischer Integration.

p_{H_2} ist der Gleichgewichtsdruck bei der Temperatur $T = 273{\cdot}1$ und als solcher die einzige Grösse, die das Gleichgewicht der Reaktion bedingt.

Die Gleichgewichtsgleichung

$$K_p = \frac{p_{HgO}\, p_{H_2}}{p_{Hg}\, p_{H_2O}}$$

kann man also schreiben

$$K_p' = p_{H_2}.$$

Wäre nun der Druck des Wasserstoffs an der einen Elektrode des Elementes:

$$H_2 - H_2O - HgO - Hg$$

gleich dem Gleichgewichtsdruck der Reaktion

$$H_2 + HgO \rightleftarrows Hg + H_2O,$$

dann würde, wenn man 96500 Coulombs durch das Element strömen liesse und sich dabei 1 Mol H_2 und 1 Mol HgO zu 1 Mol Hg und 1 Mol H_2O umsetzte, die Abnahme der freien Energie Null sein, das heisst, die EMK des Elementes würde Null sein.

Ist aber der Druck des Wasserstoffs an der Elektrode nicht gleich dem Gleichgewichtsdruck p_{H_2}, sondern dem Drucke P_{H_2}, dann wird, wenn 96500 Coulombs durch das Element geflossen sind, die Abnahme der freien Energie sein:

$$A = RT \ln \frac{P_{H_2}}{p_{H_2}}.$$

Die EMK des so gebildeten Elementes beträgt:

$$\pi = \frac{4{\cdot}19}{2 \cdot 96500} A \text{ Volt.}$$

Ist der Druck an der Elektrode eine Atmosphäre, also $P_{H_2} = 1$, dann ist

$$\pi = \frac{4{\cdot}19}{2 \cdot 96500} RT \ln \frac{1}{p_{H_2}}.$$

Nun ist

$$U + RT = 47910$$

$$\frac{1}{R}\int_0^{273\cdot1}\frac{c_{HgO}}{T}\,dT = 7{\cdot}884$$

$$\frac{1}{R}\int_0^{234\cdot4}\frac{c^{\text{sol.}}_{Hg}}{T}\,dT = 6{\cdot}876$$

$$\frac{1}{R}\int_{234\cdot4}^{273\cdot1}\frac{c^{\text{liq.}}_{Hg}}{T}\,dT = \frac{6{\cdot}7}{R}\ln\frac{273{\cdot}1}{234{\cdot}4} = 0{\cdot}516.$$

$$\frac{\sigma}{RT_s} = \frac{555}{RT_s} = 1{\cdot}192$$

$$\frac{1}{R}\int_0^{273\cdot1}\frac{c_{H_2O}}{T}\,dT = 4{\cdot}706.$$

$$\frac{1}{R}\int_0^{273\cdot1}\frac{c^{r}_{H_2}}{T}\,dT = 0{\cdot}652$$

Also:

$$\ln p_{H_2} = -\frac{2\cdot96500}{4{\cdot}19\,RT}\pi = -88{\cdot}35 + 7{\cdot}884 - 6{\cdot}876 - 1{\cdot}192$$
$$- 0{\cdot}516 - 4{\cdot}706 + 14{\cdot}03 + 0{\cdot}652 + 2{\cdot}5 - 2{\cdot}602$$
$$= -79{\cdot}176$$

wenr wir für die chemische Konstante den theoretischen Wert $C = -1{\cdot}13$ einsetzen.

Also:

$$\pi = \frac{4{\cdot}19\,RT}{2\cdot96500}\,79{\cdot}176 = 0{\cdot}9319\text{ Volt},$$

was in bester Übereinstimmung mit der Brönstedschen Messung $\pi = 0{\cdot}9334$ ist.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, den Herren Professoren H. A. Lorentz und O. Stern für manche Ratschläge und das stetige

dieser Arbeit entgegengebrachte Interesse meinen besonderen Dank auszusprechen.

Herrn Dr. W. Geiss bin ich für die Durchsicht des Manuskriptes auf sprachliche Richtigkeit zu vielem Dank verpflichtet.

Zusammenfassung.

Es wurde gezeigt, dass einige Beispiele, die das Nernstsche Theorem nach der diesbezüglichen Literatur am sichersten begründen sollten, für die Prüfung des Theorems ungeeignet sind.

Der Beweis für die Erfüllung des Nernstschen Theorems lässt sich immer in denjenigen Beispielen bringen, wo die experimentellen Daten in hinreichender Genauigkeit vorliegen.

Die chemische Konstante von Wasserstoff[1].

Von

W. H. van de Sande Bakhuyzen.

(Eingegangen am 3. 3. 24.)

Die chemische Konstante des Wasserstoffs lässt sich aus dem Gleichgewicht fest-Dampf mit Hilfe des vorliegenden experimentellen Materials sehr exakt berechnen. Die Dampfdrucke des flüssigen Wasserstoffs[2]) lassen sich bis $T = 20{\cdot}64$ K wiedergeben durch die Formel:

$$\log p = -\frac{44{\cdot}368}{T} + 1{\cdot}6523 + 0{\cdot}03240\,T - 0{\cdot}0004189\,T^2 - 0{\cdot}000004840\,T^3.$$

Die Genauigkeit der so berechneten Drucke ist etwa $0{\cdot}1\,\%$, von $\frac{dp}{dT} = 1\,\%$.

Die Verdampfungswärme berechnet sich nach Clausius-Clapeyron aus

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\lambda}{(v_{\text{vap.}} - v_{\text{liq.}})\,T}.$$

$v_{\text{liq.}}$ ist für $T = 20{\cdot}48$ gleich $\frac{2}{0{\cdot}071} = 28$ ccm[3]). $v_{\text{vap.}}$ lässt sich aus einer für $T = 20{\cdot}48$ gemessenen Isotherme[4]) berechnen, die man formelmässig ausdrücken kann:

---

[1]) Obige Rechnung, deren Veröffentlichung durch äussere Umstände verzögert wurde, ist im wesentlichen in meiner Dissertation, Leiden 1921, enthalten. Es sind jetzt die neuesten Messungen der spezifischen Wärmen und der Schmelzwärme des Wasserstoffs von Simon berücksichtigt; ausserdem wurden einige kleinere Rechenfehler verbessert. Die nähere Veröffentlichung in dieser Zeitschrift dürfte angesichts der grösseren Einfachheit der anderthalb Jahre nach meiner Dissertation erschienenen Arbeit von Simon gegenüber noch Interesse beanspruchen.

[2]) Palacios und Kamerlingh Onnes, Comm. Phys. Lab. 156b.

[3]) Kamerlingh Onnes und Crommelin, Comm. Phys. Lab. 137a.

[4]) Kamerlingh Onnes und Palacios, Comm. Phys. Lab. 164.

$$p v_A = A_A + B_A d_A + C_A d_A^2,$$

wo

$$A_A = 0{\cdot}074978,$$
$$B_A = -0{\cdot}0004726,$$
$$C_A = -0{\cdot}00000035,$$

und p in Atmosphären ausgedrückt ist. v_A ist das Volumen eines Grammmoleküls des Gases dividiert durch das Normalvolumen [1]) (das Volumen derselben Menge Gas bei 0° C. und einer Atmosphäre Druck).

Ferner ist

$$d_A = \frac{1}{v_A}.$$

Die Rechnung gestaltet sich nun folgendermassen: Für $T = 20{\cdot}48$ liefert die Dampfdruckformel $p = 78{\cdot}74$ cm. Durch sukzessive Annäherung findet man aus der Isotherme $v_A = 0{\cdot}06531$. Das Normalvolumen eines Grammoleküls Wasserstoff ist 22430 ccm. Hieraus ergibt sich für $T = 20{\cdot}48$ und $p = 78{\cdot}74$,

$$v_{\text{vap.}} = 1465 \text{ ccm}.$$

Aus der Dampfdruckformel findet man $\frac{dp}{dT} = 23{\cdot}05$ und schliesslich für die Verdampfungswärme $\lambda = 216{\cdot}2$ Kal.

Wir können jetzt zur Berechnung der chemischen Konstante schreiten. Betrachten wir ein Mol gasförmigen Wasserstoffs bei der Temperatur $T = 20{\cdot}48$ in Gleichgewicht mit festem Wasserstoff. Für die Entropie nehmen wir vorläufig an, dass das Gas im idealen Zustande sei; wie wir sehen werden, ist die Korrektion, welche die Abweichung von der Idealität bedingt, sehr klein.

Dann ist

$$S = c_v \ln T + R \ln v + S_0 \tag{1}$$

und

$$S = \int_0^{13{\cdot}95} \frac{c_{\text{sol.}}}{T} dT + \frac{\sigma}{13{\cdot}95} + \int_{13{\cdot}95}^{20{\cdot}48} \frac{c_{\text{liq.}}}{T} dT + \frac{\lambda}{20{\cdot}48}, \tag{2}$$

wo $T = 13{\cdot}95$ nach Kamerlingh Onnes und Keesom [2]) den Tripelpunkt und $\sigma = 28$ Kal. nach Simon [3]) die molekulare Schmelzwärme darstellt.

---

[1]) Siehe z. B. Enc. d. math. Wiss. V, Art. 10, S. 629.

[2]) Comm. Phys. Lab. Leiden 137d.

[3]) Zeitschr. f. Physik **15**, 312 (1923).

Nun ist die chemische Konstante definiert:

$$C = \frac{R \ln R + S_0 - c_p}{R} 0{\cdot}4343. \tag{3}$$

Indem wir das Integral über den festen Zustand partiell integrieren, erhalten wir aus (1), (2) und (3):

$$\left.\begin{aligned} &\frac{3}{2}\ln 20{\cdot}48 + \ln 1{\cdot}465 + \frac{C}{0{\cdot}4343} - \ln R + \frac{c_p}{R} \\ &= \frac{1}{R}\left[\int_0^{13{\cdot}95} \frac{c_{\text{sol.}}\,dT}{T}\Bigg/_{T=0}^{13{\cdot}95} + \int_0^{13{\cdot}95}\int_0^{13{\cdot}95} \frac{c_{\text{sol.}}\,dT}{T^2}\,dT + \frac{28}{13{\cdot}95} + 3{\cdot}88 \ln \frac{20{\cdot}48}{13{\cdot}95} + \frac{216{\cdot}2}{20{\cdot}48}\right] \end{aligned}\right\} \tag{4}$$

Die spezifische Wärme des flüssigen Wasserstoffs[1]) zwischen $T = 13{\cdot}95$ und $T = 20{\cdot}48$ ist rund 3·88.

Weil zwischen den genannten Temperaturen die spezifische Wärme nahezu linear ansteigt, ist es wohl erlaubt, im betrachteten Intervall einen Mittelwert anzunehmen.

Zur Berechnung der beiden Integrale ziehen wir die Messungen der spezifischen Wärme des festen Wasserstoffes von Simon[2]) heran. Die charakteristische Temperatur nach Debye wurde von ihm zu $\beta\nu = 91$ berechnet. Mit Hilfe dieser Grösse kann man den Wert der beiden Integrale z. B. aus den Tabellen in Nernsts Wärmesatz (S. 200 usw.) entnehmen.

Weiter muss man bedenken, dass in $\ln v = \ln 1{\cdot}465$ das Volumen in Liter berechnet ist und dass in der Dampfdruckgleichung, deren Integrationskonstante die chemische Konstante ist, $\ln p$ in Atmosphären gerechnet ist. Man muss also den Logarithmus der Zahl der Kalorien, die einer Literatmosphäre entspricht, hinzuzählen; oder man kann, wie im folgenden geschehen, das nächstfolgende Glied $-\ln R$ in Literatmosphären ausdrücken.

Man erhält:

$$4{\cdot}529 + 0{\cdot}382 + \frac{C}{0{\cdot}4343} + 2{\cdot}500 + 2{\cdot}500 = \frac{1}{1{\cdot}985}\,(0{\cdot}375 + 0{\cdot}134 + 2{\cdot}007 + 1{\cdot}490 + 10{\cdot}557).$$

Also:

$$C = -1{\cdot}118.$$

Wie erwähnt, haben wir bei der Berechnung der Entropie des Dampfes angenommen, dass derselbe in idealem Zustande sei. Wir

[1]) Zeitschr. f. Physik **15**, 312 (1923).
[2]) Zeitschr. f. Physik **15**, 312 (1923).

wollen jetzt berechnen, wie gross der Fehler ist, der durch diese Annahme bedingt wird.

Wie die Messungen von Kamerlingh Onnes und Palacios lehren, kann man die Isotherme von Wasserstoff für $T = 20{\cdot}48$ darstellen durch die Formel:

$$pv_A = A_A + B_A d_A + C_A d_A^2.$$

Weil diese Formel bis auf die höheren Potenzen von d_A die allgemeine Form einer Isotherme darstellt, kann man dieselbe als Zustandsgleichung für Wasserstoff in der Nähe von $T = 20{\cdot}48$ ansehen, wenn man die Koeffizienten A_A, B_A und C_A als temperaturabhängig betrachtet.

A_A ist gleich RT dividiert durch das Normalvolumen v_N.

Lässt man nun Wasserstoff bei $T = 20{\cdot}48$ sich von einem Volumen v_1 ausdehnen bis zu einem Volumen v_2, das so gross sein soll, dass man die Glieder mit B_A und C_A vernachlässigen darf, das Gas sich also im idealen Zustande befindet, dann ist die Abnahme der freien Energie:

$$A = \int_{v_1}^{v_2} p dv = RT \ln \frac{v_2}{v_1} + \frac{v_N^2}{v_1} B_A + \frac{v_N^3}{2} \frac{C_A}{v_1^2}$$

und die Entropiezunahme:

$$S = + \frac{dA}{dT} = R \ln \frac{v_2}{v_1} + \frac{v_N^2}{v_1} \frac{dB_A}{dT} + \frac{v_N^3}{2 v_1^2} \frac{dC_A}{dT}.$$

Nun ist die Entropie des Gases vom Volumen v_2:

$$S_2 = R \ln v_2 + c_v \ln T + S_0.$$

Also ist die Entropie des Volumens v_1:

$$S_1 = S_2 - S = R \ln v_1 + c_v \ln T + S_0 - \frac{v_N^2}{v_1} \frac{dB_A}{dT} - \frac{v_N^3}{2 v_1^2} \frac{dC_A}{dT}.$$

Wir müssen uns beschränken auf den Nachweis, dass $\frac{v_N^2}{v_1} \frac{dB_A}{dT}$ eine gegen die Entropiekonstante des Gases kleine Grösse ist.

Nun ist nach Kamerlingh Onnes und de Haas[1]):

für $T = 20{\cdot}62$ $\quad B_A = -0{\cdot}00047$

für $T = 17{\cdot}77$ $\quad B_A = -0{\cdot}00049.$

Annähernd ist also

für $T = 20{\cdot}48$ $\quad \frac{dB_A}{dT} = \frac{0{\cdot}00002}{2{\cdot}85} = 0{\cdot}000007.$

[1]) Comm. Phys. Lab. Leyden 127c.

Nun ist

$$v_1 = 1465,$$

während

$$v_N = 22430.$$

Also:

$$\frac{v_N^2}{v_1}\frac{dB_A}{dT} = \frac{22430^2}{1465} \cdot 0{\cdot}000007 = 2{\cdot}4 \text{ ccm Atmosphären.}$$

Diese Grösse entspricht $\frac{2{\cdot}4}{82{\cdot}09} = 0{\cdot}029$ Kalorien und ergibt für die chemische Konstante eine Korrektion von 0·006.

Man erhält also für die chemische Konstante:

$$C = -1{\cdot}112,$$

während der theoretische Wert ist:

$$C = -1{\cdot}13.$$

Herrn Prof. Dr. O. Stern bin ich für das fördernde Interesse, dass er dieser Arbeit stets entgegengebracht hat, zu grossem Dank verpflichtet. Für die Durchsicht des Manuskriptes auf sprachliche Richtigkeit spreche ich Herrn Dr. W. Geiss meinen besten Dank aus.

Zur Viskosimetrie kolloider Lösungen.

Von

Wolfgang Ostwald.

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 28. 2. 24.)

1. Das von Wilhelm Ostwald ursprünglich für die Viskosimetrie molekulardisperser Systeme konstruierte „Kapillarviskosimeter" ist schon auf seine Veranlassung hin auch zur Untersuchung kolloider Lösungen benutzt worden[1]). Der Apparat ist seitdem in Hunderten von Untersuchungen über Probleme der reinen wie angewandten Kolloidchemie, bei denen solvatisierte Kolloide in Frage kommen, mit erheblichem Nutzen verwendet worden. Man kann ohne Übertreibung sagen, dass das Kapillarviskosimeter bei vielen kolloidchemischen Fragen in der Tat den Charakter eines „Kolloidoskops" erhalten hat, wie dies seinerzeit Graham vorschwebte, als er „a transpiration tube" mit obigem Namen bezeichnete.

Es verdient daher besondere Beachtung, wenn dieser viel gebrauchte Apparat in bezug auf seine Verwendbarkeit speziell für kolloidchemische Zwecke einer grundsätzlich ablehnenden Kritik unterzogen wird, wie dies vor einiger Zeit in vorliegender Zeitschrift durch H. Freundlich geschehen ist[2]). Freundlichs Auffassung wird durch folgende Sätze zum Ausdruck gebracht: „Das Ostwaldsche Viskosimeter ist für die Messung der Zähigkeit von Solen durchaus ungeeignet" — „es ist dringend erwünscht, dass man bei der Messung der Zähigkeit kolloider Lösungen völlig von dem Ostwaldschen Viskosimeter abgeht" — „selbst zu relativen Messungen ist das genannte Viskosi-

[1]) Siehe P. von Schroeder, Zeitschr. f. physik. Chemie **45**, 75 (1903).

[2]) H. Freundlich und E. Schalek, Zeitschr. f. physik. Chemie **108**, 153 (1924).

meter bei Solen unzweckmässig" usw. Würde diese Auffassung zu Recht bestehen, so wäre sie gleichbedeutend mit einer Nichtigkeitserklärung der zahlreichen bisher mit diesem Apparat erhaltenen Resultate, und es würde das Problem auftauchen, wie es möglich gewesen ist, mit einer so ungeeigneten Methodik so mannigfache und wertvolle Ergebnisse zu erhalten, wie sie tatsächlich in der Viskosimetrie von Kolloiden und Kolloidgemischen vorliegen.

Es soll im folgenden versucht werden, zu zeigen, dass Freundlichs Kritik nicht nur zu weit geht, sondern dass sie durch das Experiment als irrtümlich erwiesen werden kann. Die Beunruhigung, die ein Zweifel an der Brauchbarkeit der Methode zur Folge haben würde, erscheint ungerechtfertigt und unnötig.

2. Der Ausgangspunkt der Diskussion ist die schon seit längerer Zeit bekannte Tatsache, dass verschiedene, besonders solvatisierte Kolloide nicht dem Hagen-Poiseuilleschen Gesetz gehorchen[1]). Die Durchflusskonstante ist z. B. bei Gelatinelösungen nicht mehr unabhängig vom Druck; es besteht keine direkte Proportionalität zwischen Druck und durchgeflossener Menge. Oder auch: Es variiert die Durchflusskonstante mit der Durchflussgeschwindigkeit; die durchgeflossene Menge ist nicht mehr einfach proportional der Durchflusszeit. Vielmehr findet man bei kleinen Drucken und kleinen Durchflussgeschwindigkeiten grössere Viskositätskonstanten als bei grossen Drucken und grossen Strömungsgeschwindigkeiten. Zwar ändert sich auch die Durchflusskonstante von Wasser und anderen homogenen Flüssigkeiten mit dem Druck nach den bekannten Untersuchungen von Röntgen und Schneider u. a., doch tritt diese Abhängigkeit erst bei sehr hohen Druckwerten auf. Desgleichen finden sich bei beliebigen Flüssigkeiten die Erscheinungen der „turbulenten" Strömung bei zu grossen Geschwindigkeiten. Für die erwähnten Sole ist es aber charakteristisch, dass die Abhängigkeit der Viskosität von Druck und Deformationsgeschwindigkeit schon bei kleinen absoluten Werten dieser zwei Grössen auftritt, ja sich gerade hier besonders bemerkbar macht. Während

[1]) Hagen [Pogg. Ann. **46**, 437 (1839)] hat vier Jahre vor Poiseuille [Ann. Chim. Phys. (3) **7**, 50 (1843)] die bekannte Formel gefunden:

$$W = k \cdot \frac{p t r^4}{l},$$

worin W die Flüssigkeitsmenge, t die Zeit, p der Druck, r der Radius und l die Länge der Kapillare ist (siehe Wilh. Ostwald, Lehrbuch I, S. 546). Obschon es üblich geworden ist, das Gesetz Poiseuilles Gesetz zu nennen, erfordert es die historische Gerechtigkeit, mindestens vom Hagen-Poiseuilleschen Gesetz zu sprechen.

unter üblichen Versuchsbedingungen die Viskositätskonstante einer gegebenen molekulardispersen Lösung nur von den zwei Variablen: Konzentration und Temperatur abhängig ist, tritt bei kolloiden Lösungen eine grosse Anzahl weiterer Variablen, wie Alter, thermische und mechanische Vorgeschichte, darunter auch Druck und Deformationsgeschwindigkeit hinzu[1]). Die Viskositätskonstante solcher Sole erweist sich experimentell als druckvariabel und ebenfalls als variabel mit der Deformationsgeschwindigkeit. Dies ist zunächst der experimentelle Befund. Da die Druckabhängigkeit besser bekannt ist, Druck und Geschwindigkeit ferner meist einander proportional gesetzt werden können, sei bei den folgenden Erörterungen die erst genannte Funktion besonders in Betracht gezogen.

Versucht man diese Eigentümlichkeit vieler solvatisierter Kolloide theoretisch zu analysieren, so ergibt sich zunächst, dass die besondere Struktur dieser Systeme unzweifelhaft für diese Abweichungen vom Hagen-Poiseuilleschen Gesetz herangezogen werden muss. Es ist bekannt, dass derartige Sole, wie etwa Gelatine, je nach Temperatur und Konzentration stetig die mechanischen Eigenschaften fester Körper annehmen können. Man führt dementsprechend die Abweichungen auf Faktoren wie „Scherungselastizität", „Dehnungselastizität" (Freundlich), „Fliesselastizität" (Szegvari), oder auch, von einer anderen Seite kommend, auf das Vorhandensein von Ketten, Fäden, Schwärmen, Netzen, Waben, Kristallgeflechten usw., also auf Strukturen verschiedener Art zurück. Eine eindeutige Verknüpfung der Druckabhängigkeit, z. B. allein mit dem Faktor der Verschiebungselastizität, ist zur Zeit nicht möglich. Neben guten Übereinstimmungen ergeben sich unverständliche Differenzen (H. Freundlich, loc. cit.). Für die Schwierigkeit, die Druckfunktion der Viskosität ausschliesslich auf die Elastizität im klassischen Sinne zurückzuführen, ist z. B. kennzeichnend, dass bei konzentrierten Gelen die Geschwindigkeitsfunktion der Elastizität gerade umgekehrt verläuft wie bei den verdünnten Solen. Bei kleinen Deformationsgeschwindigkeiten fliessen Kautschuk, Leim, Teige, Harze usw., der Elastizitätsmodul nähert sich mit abnehmender Geschwindigkeit also Null. Bei grossen Deformationsgeschwindigkeiten nähert sich das Verhalten dieser Systeme demjenigen fester Körper mit zunehmend grösseren Werten des Elastizitätsmoduls. Umgekehrt zeigen die Sole dieser Stoffe gerade nur bei sehr kleinen Deformationsgeschwindigkeiten „elastische" Eigenschaften und verlieren diese bei höheren Deformations-

[1]) Siehe über derartige Viskositätsvariabeln bei kolloiden Lösungen Wo. Ostwald, Kolloidzeitschr. **12**, 213 (1913).

geschwindigkeiten. Bedenkt man, wie mannigfaltig und verwickelt die Struktur kolloider Systeme sein kann, und wie schwer sich qualitative Strukturverschiedenheiten quantitativ etwa als Masszahlen der Verschiebungselastizität ausdrücken lassen werden, so erscheint dies nicht verwunderlich. Freundlich bezeichnet das Endresultat dieser mechanischen Faktoren als „Widerstandsgrösse" oder scheinbare Zähigkeit gegenüber der eigentlichen Zähigkeit. Der Verfasser ist seit Jahren gewöhnt, neben einer „normalen" Viskosität, die druckunabhängig ist, eine druckvariable „Strukturviskosität" zu unterscheiden.

3. Es erhebt sich nun die Frage, ob man beim Arbeiten mit dem Kapillarviskosimeter dieser Abhängigkeit von Druck und Deformationsgeschwindigkeit Rechnung tragen kann, beziehungsweise bei den bisherigen Untersuchungen Rechnung getragen hat. Was zunächst den letzteren Punkt anbetrifft, so wird im Kapillarviskosimeter bekanntlich mit einer einzigen Druckdifferenz gearbeitet bzw. mit einer innerhalb bestimmter Grenzen abnehmenden Durchflussgeschwindigkeit. Die gefundene Durchlaufszeit stellt einen Mittelwert dar, der einer Integration über ein bestimmtes Druck- oder Geschwindigkeitsgefälle entspricht. Nun ist aber schon von Wilhelm Ostwald darauf hingewiesen worden[1]), dass es durchaus zulässig ist, auch bei Anwendung eines während des Versuches veränderlichen Druckes den Reibungskoeffizienten proportional der Durchlaufszeit gleicher Volumina zu setzen. Seine Ausführungen lauten folgendermassen:

Es sei W die durchgeflossene Menge, p der Druck, t die Zeit, r der Radius, l die Länge der Kapillare und η der Reibungskoeffizient. Wird der Druck durch das eigene Gewicht der Flüssigkeit hervorgebracht, so ist[2])

$$W = \frac{\pi}{8} \cdot \frac{p t r^4}{\eta l}.$$

Für ein gegebenes Viskosimeter sind W, r und l konstant, p, t und η dagegen veränderlich. Die Veränderlichkeit von p kann ausgedrückt werden durch $s \cdot f(x)$, wobei s das spez. Gewicht und $f(x)$ die Funktion darstellt, nach welcher sich der Druck p mit der durchflossenen Menge x ändert. Diese Funktion ist nun, wie sie auch sonst beschaffen sein mag, jedenfalls für alle Flüssigkeiten in einem bestimmten Apparate dieselbe, wenn von diesen nur immer die gleichen Volumina in den Apparat gebracht

[1]) Wilhelm Ostwald, Lehrbuch I, S. 549.

[2]) Vgl. hierzu die Theorie von Hagenbach [Pogg. Ann. **109**, 385 (1860)] und das dort vorgesehene subtraktive Korrektionsglied bei grösseren Durchlaufsgeschwindigkeiten.

werden. Für die gesamte Zeit, in welcher das Flüssigkeitsvolum W fliesst, ergibt sich

$$W = \frac{\pi r^4}{8\eta l} \cdot t \cdot s \int_0^W df(x),$$

für irgendeine andere Flüssigkeit:

$$W = \frac{\pi r^4}{8\eta' l} \cdot t' \cdot s' \int_0^W df(x).$$

Das Verhältnis beider Reibungskonstanten, die hier allein interessierende relative Zähigkeit, ist also unter Wegfall aller andern Grössen

$$\frac{\eta'}{\eta} = \frac{t's'}{ts}.$$

Die Reibungskoeffizienten verhalten sich wie die Produkte von Zeit und spez. Gewicht, wenn gleiche Volumina der Flüssigkeiten unter eigenem Druck durch denselben Apparat strömen.

Hier ist besonders wichtig der durch Sperrdruck hervorgehobene Satz. Er besagt, dass bei den üblichen viskosimetrischen Messungen zwar mit einem mittleren, aber mit einem konstanten mittleren Druck gearbeitet wird. Denn es gehört zu den elementaren Vorschriften, dass bei der Benutzung des Apparates immer genau dasselbe Flüssigkeitsvolum oder dieselbe Füllhöhe benutzt werden, um vergleichbare Resultate zu erhalten. Ist die Füllhöhe konstant, so ist mit weitgehender Annäherung (unter Berücksichtigung der Dichten) auch der Druck, den das herabsinkende Flüssigkeitsvolum zu überwinden hat, konstant.

Die üblichen Messungen mit dem Kapillarviskosimeter (bei konstanter Füllhöhe) sind also Messungen bei konstantem (mittleren) Druck („isomane" Messungen) und daher gegenüber dem Hagen-Poiseuilleschen Gesetz genau so definiert, wie etwa Messungen von Reaktionsgeschwindigkeiten im Thermostaten gegenüber dem van't Hoffschen Temperaturgesetz.

Nun gelten diese Erörterungen streng zunächst nur für Flüssigkeiten, die dem Hagen-Poiseuilleschen Gesetze gehorchen[1]), bei denen also $W = k \cdot p$ ist. Im allgemeineren Fall und speziell bei manchen hydratisierten Solen ist W nicht direkt proportional p, sondern eine höhere Funktion $f(p)$, die je nach dem Sol verschieden sein kann.

[1]) Hierauf wurde der Verfasser von Herrn Freundlich aufmerksam gemacht, dem er das Manuskript der vorliegenden Arbeit vor der Drucklegung zwecks Diskussion zugesandt hat.

Nun hat man aber streng zu unterscheiden zwischen dem kleinen Druckbereich, der dem Unterschied der oberen und unteren Marke der Pipettenkugel entspricht ($p_1 - p_2$) und dem grossen Druckunterschied, der zwischen der (mittleren) Höhe der Kugel und dem Niveau der Flüssigkeit nach vollendetem Durchlauf besteht:

$$\frac{p_1 + p_2}{2} = p_m.$$

Die Variation der Durchlaufszeit mit dem letzteren grossen Druckunterschied ist die zu untersuchende Funktion. Letzterer Druck (der treibende Druck) ist aber nicht nur im Kapillarviskosimeter von den üblichen Dimensionen viel grösser als $p_1 - p_2$, sondern kann durch geeignete Auswahl der Apparatdimensionen im Verhältnis zu $p_1 - p_2$ leicht weiter vermehrt werden. Wählt man z. B. den Vorratsschenkel möglichst weit, den Pipettenkörper möglichst niedrig, also etwa von linsenförmiger Gestalt, so kann man die an und für sich schon kleine Druckdifferenz $p_1 - p_2$ verschwindend klein gegenüber der Grösse p_m machen. Je grösser der Unterschied zwischen $p_1 - p_2$ und p_m ist, um so mehr verschwindet die Rolle von $p_1 - p_2$. Die Druckänderung entsprechend dem Markenunterschied wird also unter geeigneten Versuchsbedingungen zu vernachlässigen sein gegenüber dem grossen hydrostatischen Druckunterschied, der zur Bewegung der Flüssigkeit dient, und der in einem kapillaren System eine in erster Annäherung gleichförmige[1]) Durchflussgeschwindigkeit zur Folge hat. Man kann umgekehrt sagen, dass das Vorhandensein einer gleichförmigen Durchflussgeschwindigkeit ein Kriterium für die Möglichkeit ist, den Druckunterschied zwischen oberer und unterer Marke zu vernachlässigen.

Ist nun aber $p_1 - p_2$ gegenüber dem treibenden Druck p_m klein, so wird die Abweichung der Funktion $f(p)$ von der Proportionalität in diesem kleinen Gebiete in noch kleinerem Masse zahlenmässig zur Geltung kommen. Denn es ist ja nicht die Differenz $p_1 - p_2$, welche für verschiedene Flüssigkeiten verschieden ist, sondern nur die Änderung der Durchlaufszeit mit dieser Differenz, die bei normalen Flüssigkeiten der Differenz proportional ist, bei druckvariablen Solen einer andern aber symbaten Funktion gehorcht. Der Unterschied in den Funktionen $k \cdot p$ und $f(p)$ tritt also erst als Korrekturglied zweiter Ordnung auf bei einer Korrektur, die an und für sich durch geeignete

[1]) Im Gegensatz zum Hess-Apparat, bei dem die Durchflussgeschwindigkeit während des Messvorgangs von Null anfängt, ein Maximum erreicht und wieder auf Null fällt, entsprechend einem Verbrauch von „Anlass"- und „Brems"-Energie, ein Umstand, der die Theorie dieses Verfahrens offenbar ziemlich verwickelt.

Apparatkonstanten auf ein Minimum gebracht werden kann. Wählt man $p_1 - p_2$ möglichst klein und p_m möglichst gross, so nähern sich auch bei Solen die Versuchsbedingungen theoretisch dem Grenzfall normaler Flüssigkeiten, bei dem das Kapillarviskosimeter „isomane" Werte anzeigt, gleiche Füllhöhe vorausgesetzt. Handelt es sich ferner um relative Messungen, bei denen man die Durchlaufszeiten also immer mit denen des druckinvariablen Wassers vergleicht, so ergibt sich der Quotient oder die Differenz von Solwert und Wasserwert als ein relatives Mass für die Abweichung des Sols vom Hagen-Poiseuilleschen Gesetz. Auch beim Hess-Apparat ergeben sich unmittelbar nur derartige relative Werte.

Es ist aber auch durchaus möglich, diese Korrektur vollkommen zu beseitigen, dadurch, dass man das gewöhnliche Kapillarviskosimeter mit irgendeinem Manostaten[1]) verbindet, um für gleichförmige Durchflussgeschwindigkeit bzw. konstanten Druck während des Versuchs zu sorgen. Der Verfasser hat derartige Versuche an Stärkekleistern schon vor längerer Zeit mit Herrn W. Frenkel angestellt, zunächst mit dem Zwecke höhere Durchflussgeschwindigkeiten und Drucke als bei hydrostatischem Durchfluss zu erhalten. Durch abwechselndes Saugen am Pipetten- oder Vorratsschenkel und Mittelung der erhaltenen Zahlen kann man hierbei den Druckunterschied $p_1 - p_2$ weitgehend ausschalten. Man vereinigt damit die bekannte Handlichkeit des Kapillarviskosimeters mit der theoretischen Forderung der Druckkonstanz während des Versuches.

Zusammenfassend kommt der Verfasser zu der Folgerung, dass bei konstanter Füllhöhe, geeigneter Auswahl der Apparatedimensionen oder auch einfacher Zusammenschaltung mit einem Manostaten das Kapillarviskosimeter durchaus definierte, nämlich isomane Werte auch für die druckvariable Viskosität kolloider Lösungen geben kann.

4. Das Kapillarviskosimeter lässt sich aber ohne Schwierigkeiten auch zum Studium von Durchlaufszeiten bei variierenden Drucken benutzen. Ein Mittel hierzu besteht z. B. einfach darin, die Füllhöhe zu ändern und den Pipettenkörper genügend hoch anzubringen. Bei zunehmender Füllhöhe gelangt man so in das auch nach Freundlichs Resultaten besonders interessante Gebiet der kleineren Drucke. Der Verfasser arbeitet mit Viskosimetern, bei denen der Pipettenkörper z. B. 60—70 cm und mehr über dem Boden des Gefässes liegt und entsprechende Variationen der Füllhöhe und des Druckes gestattet.

[1]) Z. B. mit dem vom Verfasser mit W. Rath konstruierten Apparat; Kolloidzeitschr. **33**, 106 (1923).

Will man umgekehrt höhere Drucke (Überdrucke) untersuchen, so braucht man einfach nur die Kapillarpipette abzuschneiden und mit dem Füllrohr durch einen langen Druckschlauch zu verbinden. Durch Hinaufziehen der Pipette an einem Faden über eine Rolle usw. kann man leicht Überdrucke, z. B. von 1·5 m Wasser erzielen. Auch noch andere Modifikationen liegen nahe, z. B. die Einstellung der Durchlaufszeit durch kapillare Spitzen verschiedener Weite und Länge, die auf den Füllschenkel aufgesetzt werden, oder durch verschieden tiefes Einsetzen der Kapillarpipette in ein weiteres, unten geschlossenes Rohr, in dem die Flüssigkeit an der Aussenwand der Kapillarpipette hinaufsteigt usw.[1]). Es gibt sehr verschiedene, darunter sehr einfache Möglichkeiten, um in einem Kapillarviskosimeter Druck und Druckflussgeschwindigkeit zu ändern und damit die Möglichkeit zu haben, den Einfluss dieser beiden Faktoren experimentell zu studieren.

5. Um überzeugender als nur auf theoretischem Wege die Brauchbarkeit des Kapillarviskosimeters auch für derartige Untersuchungen, wie sie mit viel komplizierteren Apparaten von Hatschek, Hess, Röthlin, Freundlich und seinen Mitarbeitern angestellt wurden, zu zeigen, seien im folgenden einige selbst gemessene Beispiele gegeben. Der Verfasser hat in seinem Laboratorium verschiedene Untersuchungen dieser Art im Gange[2]). Die hier gewonnenen Resultate, die an anderen Orten veröffentlicht werden sollen, haben ihn in bezug auf die Brauchbarkeit des Kapillarviskosimeters gerade für diese Zwecke derartig überzeugt, dass er sich zur Demonstration die Aufgabe stellte, die wichtigsten Versuche von Freundlich und Schalek mit dem Kapillarviskosimeter einfach zu wiederholen. Hierbei lag die Hauptschwierigkeit in der Beschaffung möglichst gleichartigen Versuchsmaterials. Die Messungen selbst nehmen, wie bekannt, sehr wenig Zeit, im vorliegenden Falle nur einige Stunden in Anspruch. Die Fig. 1—3 und die Tabellen 1—5 enthalten die Resultate.

Zu den Tabellen sei bemerkt, dass F die Füllhöhe des Viskosimeters in Zentimeter angibt. Man erkennt, dass Höhendifferenzen ungefähr zwischen 12 und 46 cm benutzt wurden. Die Spalte t_w gibt den Wasserwert für die betreffende Füllung. Der grösseren Genauigkeit wegen war vorher für verschiedene Füllhöhen eine „Wasserkurve“

[1]) Dieser Gedanke rührt von Dr. R. de Izaguirre her, der mit einem solchen Apparat auch einige Messungen im Laboratorium des Verfassers ausgeführt hat.

[2]) So arbeitet Prof. Nishikava über die Druckviskosimetrie von Tonsuspensionen, Herr Stauff über die von Gelatine, Frl. Ivanitzkaja über die von Seifenlösungen, Farbstoffsolen, Organosolen spez. des Kautschuks usw.

ausgemessen worden, aus der bei beliebiger Füllung mit dem Sol die entsprechenden Wasserwerte graphisch abgelesen werden konnten. Die dritte Spalte $p_r = \frac{1}{t_w}$ enthält die Drucke in relativem Masse, das heisst einfach die reziproken Werte der Durchlaufszeiten für Wasser, denen der Druck nach dem Hagen-Poiseuilleschen Gesetze proportional ist. Die vierte Spalte t_k enthält die gemessenen Durch-

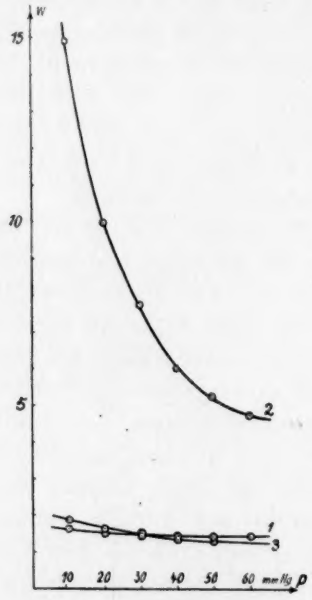


Fig. 1A.
V_2O_5-Sole nach Freundlich-Schalek (Hess-Apparat).

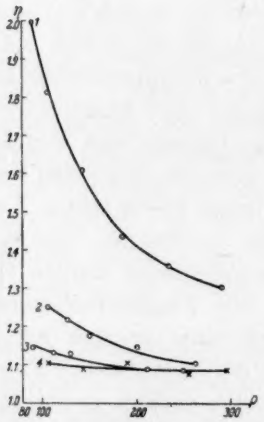


Fig. 1B.
V_2O_5-Sole nach Wo. Ostwald (Kapillarviskosimeter).

laufszeiten für das Kolloid. Die letzte Spalte gibt in der üblichen Weise als Quotienten der beiden Durchlaufszeiten die relativen Zähigkeiten an.

Tabelle 1 und Fig. 1 (A und B) enthalten die Messungen am Vanadinpentoxyd-Sol. Zum schnelleren und genaueren Vergleich ist unter A nochmals die entsprechende Figur aus der Arbeit von Freundlich und Schalek mitreproduziert worden. In beiden Figuren stellt die obere Kurve die Druckabhängigkeit der Vikosität eines alten Sols dar. Die untere Kurve 1 in der Freundlichschen Figur zeigt ein frisches Sol. Dem entsprechend verläuft auch Kurve 4 in Fig. 1B.

Tabelle 1.

F cm	t_w Sek./Fünftel	$p_r = \frac{1}{t_w}$	t_k	$\eta = \frac{t_k}{t_w}$
1. V_2O_5-Sol; $1^1/_2$ Jahre alt; 0·36%; 17°.				
12·6	34·5	0·0290	45·0	1·305
22·9	42·7	0·0235	58·0	1·361
31·4	54·0	0·0185	77·5	1·435
38·6	70·0	0·0143	112·5	1·609
44·2	94·5	0·0106	171·0	1·810
46·5	112·0	0·0089	223·0	1·990
2. Dasselbe; 4fach verdünnt.				
17·3	38·0	0·0263	42·0	1·105
29·0	50·2	0·0199	57·5	1·145
37·7	67·5	0·0148	79·5	1·178
41·1	79·0	0·0127	96·5	1·222
44·3	95·5	0·0105	119·5	1·251
3. Dasselbe; 64fach verdünnt = etwa 0·006%.				
19·0	39·3	0·0255	42·5	1·081
26·7	47·0	0·0213	51·0	1·085
40·2	75·5	0·0133	85·0	1·126
43·5	90·5	0·0111	102·0	1·127
47·0	115·0	0·0087	131·5	1·143
4. V_2O_5-Sol; auf gleiche Weise wie 1 frisch hergestellt; 17°.				
12·8	34·6	0·0297	37·5	1·083
18·2	39·0	0·0256	42·0	1·077
30·7	52·5	0·0191	58·0	1·105
38·5	70·0	0·0143	76·5	1·093
44·5	96·0	0·0106	106·5	1·109

Ferner enthält Fig. 1B noch zwei Verdünnungskurven des alten Sols. Die Sole waren nach Biltz hergestellt. Die Messungen von Freundlich und Schalek erfolgten mit dem Hess-Apparat.

Fig. 2 (A und B) sowie Tab. 2—4 zeigen das Verhalten von drei verschiedenen kolloiden Lösungen. Es ist wieder die Originalfigur von Freundlich und Schalek zum Vergleich beigegeben worden. Wichtig ist, dass diese Messungen von Freundlich und Schalek diesmal mit dem Couette-Apparat erfolgten, wobei als Abszissen nicht Drucke, sondern Winkelgeschwindigkeiten erscheinen. Die zwei obersten Kurven stellen in beiden Fällen die Viskosität-Druckfunktion einer 1%igen Lösung von Baumwollgelb dar. Die zweite Baumwollgelbkurve (0·42%) von Freundlich und Schalek konnte nicht reproduziert werden, da es sich hier jedenfalls um eine gealterte oder mit Elektrolytzusätzen versehene Lösung handelt, über deren Besonderheiten nähere Angaben

sich nicht finden. Die mittleren Kurven zeigen in beiden Fällen das Verhalten von Natriumstearat-Lösungen, nur mit dem Unterschied, dass es sich bei Freundlich und Schalek um 0·1 %ige, beim Verfasser um 0·2 %ige Sole handelt. Verwendet wurde vom Verfasser ein besonders reines, durch Neutralisation der freien Säure erhaltenes

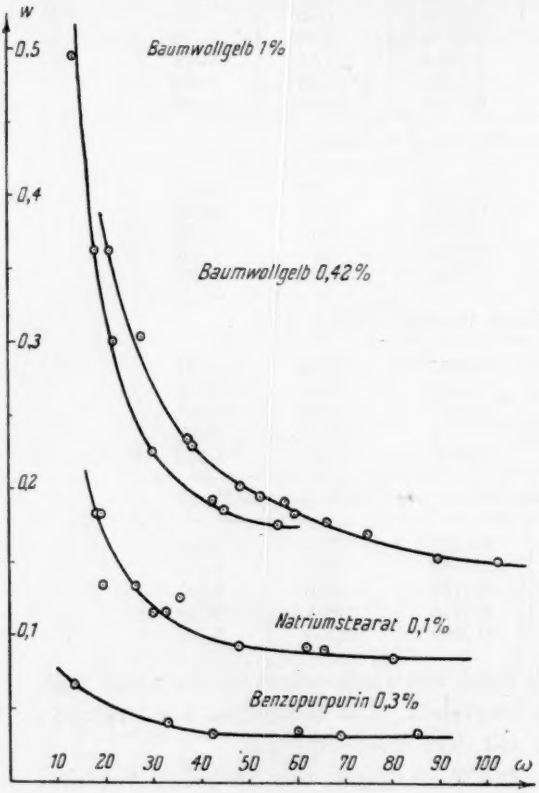


Fig. 2A.
Sole nach Freundlich-Schalek
(Couette-Apparat).

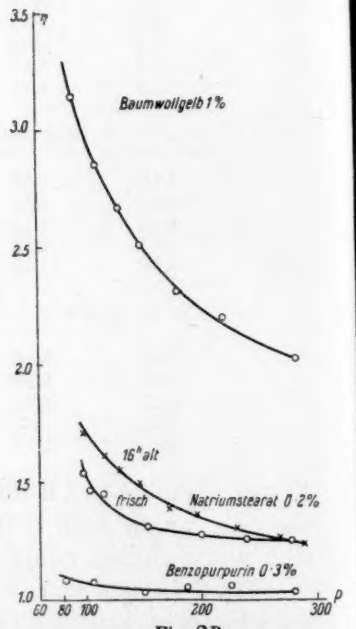


Fig. 2B.
Sole nach Wo. Ostwald
(Kapillarviskosimeter).

Präparat, das er Prof. Martin H. Fischer in Cincinnati verdankt. Dieses Präparat war ziemlich scharf getrocknet worden. Eine 0·1 %ige Lösung ergab, wenigstens im frischen Zustande, keine wesentliche Druckabhängigkeit, was vielleicht an sekundären Änderungen infolge des Trocknens liegen mag. Den wohlbekannten Einfluss des Alters findet man hier sehr ausgesprochen.

Tabelle 2.

Baumwollgelb 2 *GA*, Agfa; 1·0%; heiss gelöst; 17°.

t_w	p_r	t_k	$\eta = \frac{t_k}{t_w}$
35·5	0·0282	72·0	2·028
45·3	0·0221	99·5	2·195
55·5	0·0180	128·0	2·307
67·5	0·0148	169·0	2·505
77·8	0·0129	208·0	2·673
90·0	0·0111	256·0	2·845
112·0	0·0089	351·0	3·141

Tabelle 3.

t_w	p_r	t_k	$\eta = \frac{t_k}{t_w}$
a) Natriumstearat, anhydr., 0·1%; heiss gelöst; 17°.			
35·5	0·0282	40·5	1·141
40·0	0·0250	44·0	1·110
51·5	0·0194	55·0	1·106
60·8	0·0165	72·0	1·184
77·0	0·0130	86·0	1·117
85·5	0·0117	95·0	1·112
97·0	0·0103	108·0	1·114
b) Dasselbe; 0·2%.			
36·0	0·0278	45·0	1·250
41·7	0·0239	53·0	1·272
50·0	0·0200	64·0	1·280
65·0	0·0154	85·0	1·307
86·0	0·0166	125·0	1·453
96·0	0·0104	141·0	1·469
101·0	0·0099	158·0	1·544
c) Dasselbe wie b, 16 Stunden alt.			
34·7	0·0288	43·0	1·239
37·3	0·0268	47·0	1·260
43·5	0·0230	57·0	1·310
51·0	0·0196	69·5	1·363
58·0	0·0172	80·5	1·388
68·0	0·0147	102·0	1·500
76·5	0·0131	118·5	1·549
84·5	0·0119	137·0	1·621
101·0	0·0099	174·0	1·722

Die untersten Kurven und Tabellen zeigen das Verhalten von Benzopurpurin Auch hier haben Freundlich und Schalek etwas andere Präparate, nämlich gereinigte und vermutlich auch gealterte benutzt. Der Verfasser hat einerseits bei Zimmertemperatur hergestellte Sole, die bekanntlich wochenlang trüb bleiben, und solche unter-

Tabelle 4.

t_w	p_r	t_k	$\eta = \frac{t_k}{t_w}$
a) Benzopurpurin, 4*B* extra; Agfa; 0·3%; kalt gelöst; 17°.			
35·5	0·0282	37·0	1·041
44·5	0·0225	47·0	1·057
53·5	0·0187	56·0	1·047
65·5	0·0153	67·5	1·031
94·5	0·0106	101·0	1·069
120·0	0·0083	129·0	1·075
b) Dasselbe; heiß gelöst; 26 Stunden alt.			
35·5	0·0282	44·0	1·239
46·0	0·0217	58·0	1·261
63.0	0·0159	84·0	1·337
73·0	0·0137	102·0	1·397
86·0	0·0116	126·5	1·474
88·5	0·0113	152·5	1·723

sucht, die heiss gelöst und nachträglich abgekühlt waren. Erstere Sole zeigen nur eine geringe Druckabhängigkeit (siehe die unterste Kurve sowie Tabelle 4a). Die heiss gelösten zeigen dagegen eine so starke Druckabhängigkeit (siehe Tabelle 4b), dass die graphische Darstellung in Fig. 2 störend gewirkt hätte.

Es sind dies wohl die wichtigsten und charakteristischsten Messungen aus der Arbeit von Freundlich und Schalek. Der Verfasser hat sich aber überzeugt, dass auch z. B. der Einfluss von Salzzusätzen auf die Druckabhängigkeit mit der gleichen Methode studiert werden kann. Auf die ausführliche Wiedergabe dieser Zahlen sei hier verzichtet, da sie zum Teil an nicht identischem Material gewonnen wurden.

Der Verfasser glaubt, dass ein Vergleich der hier gegebenen Zahlen und Kurven mit denjenigen von Freundlich und Schalek zwingend dartut, dass es in der Tat möglich ist, mit dem Kapillarviskosimeter die Druckabhängigkeit der Viskosität kolloider Lösungen genau so gut zu studieren wie mit den viel komplizierteren Apparaten von Hess und Couette. Die Übereinstimmung der gefundenen Kurven ist so gut, wie man sie bei der bekannten Variabilität kolloider Lösungen kaum erwarten konnte. Auch die Genauigkeit bzw. Reproduzierbarkeit der Messungen ist mindestens die gleiche, wie aus dem glatten Kurvenverlauf der meisten Reihen hervorgeht. Hinzu kommt die viel leichtere Handhabung der Apparatur und die entsprechend grössere Schnelligkeit der Messungen. Selbst wenn man Bedenken gegen die Zulässigkeit

der in Abschnitt 3 gegebenen theoretischen Approximationen hätte, so zeigen diese Versuche doch, dass praktisch und experimentell mit dem Kapillarviskosimeter dieselben Druckfunktionen herauskommen wie mit den anderen komplizierteren Apparaten.

Freundlich sagt von seinen Messungen mit den Apparaten von Hess und Couette: „Eindeutig lehren diese Versuche, dass das Ostwaldsche Viskosimeter für die Messung der Zähigkeit von Solen ungeeignet ist.“ Ein solches Urteil setzt voraus, dass die verschiedenen Apparate unter den gleichen Bedingungen miteinander verglichen werden. Es ist dem Verfasser indessen nicht bekannt, dass Freundlich oder seine Mitarbeiter Messungen mit dem Kapillarviskosimeter bei variierenden Drucken angestellt haben. Wenn sich Freundlichs auf sehr viel kompliziertere Weise gewonnene Resultate durch das Kapillarviskosimeter ohne weiteres reproduzieren lassen, so ist offenbar das Gegenteil richtig: Das Kapillarviskosimeter eignet sich ausgezeichnet auch zur Messung der Druck- und Geschwindigkeitsfunktion der Viskosität kolloider Lösungen.

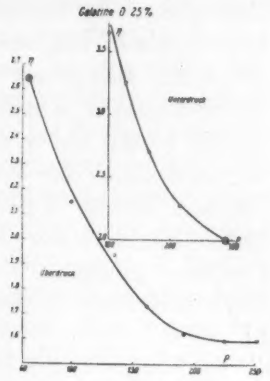


Fig. 3.

6. Eine Variation der Füllhöhe im Kapillarviskosimeter von den üblichen Dimensionen ermöglicht nur eine Variation der Drucke nach den kleineren Werten hin (Unterdrucke). Um zu zeigen, dass durch Zwischenschaltung eines Druckschlauchs zwischen Kapillarpipette und Füllgefäss in der beistehend skizzierten Weise (Fig. 4) auch höhere Drucke untersucht werden können, ist in Fig. 3 und Tabelle 5 eine Messungsreihe an 0·25% Gelatine wiedergegeben worden. Die kleine Kurve in Fig. 3 zeigt die Druck-

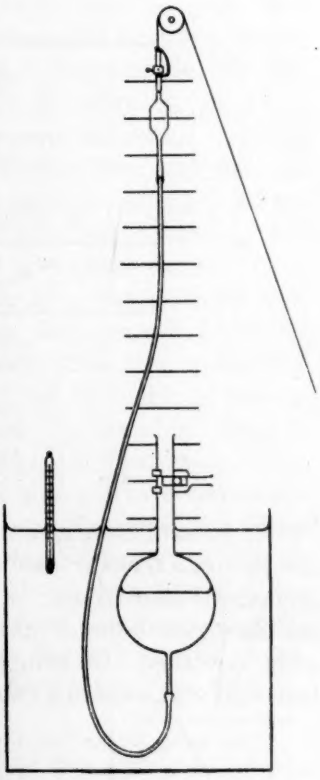


Fig. 4.

abhängigkeit bei kleinen Druckwerten. Man sieht, wie die Kurve auch beim grössten angewandten Druck noch immer steil die Druckachse schneidet. Die grosse Kurve, welche die Resultate bei Überdruck mit der beweglichen Kapillarpipette darstellt, schliesst sich etwa dort an, wo die rechte Kurve die Abszissenachse schneidet[1]). Hier sehen wir, wie schliesslich bei den höchsten angewandten Drucken (entsprechend 130 und 150 cm Wasser) die Kurve horizontal wird. Tabelle 5 B zeigt, dass tatsächlich die letzten beiden η-Werte gleich sind. Bei diesen Drucken gehorcht also die Gelatinelösung wieder dem Hagen-Poiseuilleschen Gesetz.

Tabelle 5.

Gelatine, 0·25%; etwa 20 Stunden alt; 17—18°.

A. Kleine Drucke (Unterdruck).

t_w	p_r	t_k	$\eta = \frac{t_k}{t_w}$
37·2	0·0269	74·5	2·003
46·0	0·0217	103·0	2·239
60·8	0·0165	164·0	2·697
78·8	0·0127	257·0	3·261
95·5	0·0105	349·0	3·655

B. Grosse Drucke (Überdruck).

H in cm	t_w	P_r	t_k	$\eta = \frac{t_k}{t_w}$
30	153·0	0·0065	405	2·645
50	100·0	0·0100	215	2·150
70	74·5	0·0134	145	1·947
90	62·0	0·0161	107	1·727
110	52·5	0·0191	85	1·620
130	44·5	0·0225	71	1·595
150	39·5	0·0254	63	1·595

7. Freundlich meint, dass man beim Kapillarviskosimeter „nicht die geringste Gewähr dafür hat, dass man wirklich die Zähigkeit misst und nicht eine Grösse, in der sich ebenso stark oder noch stärker die Elastizität geltend macht". Der Verfasser kann diese Besorgnis nicht verstehen. Ob man den bei konstantem Druck erhaltenen Durchlaufswert als „wirkliche Zähigkeit" bezeichnen will oder nicht, erscheint

[1]) Es wurde für die Versuche mit großen Drucken eine andere, viel engere Pipette zwecks grösserer Genauigkeit benutzt. Die Werte von p_r und P_r bzw. von η sind also nicht in absolutem Masse vergleichbar.

ihm nur als eine Frage der Übereinkunft oder Definition. Definiert man als „wirkliche Zähigkeit“ nur solche Bewegungswiderstände, die dem Hagen-Poiseuilleschen Gesetze gehorchen, so gibt weder das Kapillarviskosimeter noch das Hesssche Verfahren „wirkliche Zähigkeiten“ an, es sei denn bei sehr grossen Drucken, bei denen die Druckfunktion einen konstanten Wert annimmt. Entsprechend würde dann z. B. Wasser bei sehr hohen Drucken keine „wirkliche Zähigkeit“ mehr zeigen. Definiert man aber umgekehrt „Zähigkeit“ als einen Bewegungswiderstand, der in manchen Solen (wie bei den meisten festen Körpern, zu denen solvatisierte Kolloide ja mannigfache Übergänge zeigen) auch druckvariabel sein kann, so ist der bei einem konstanten Druck gemessene Kapillarviskosimeterwert ebenso ein definierter Zähigkeitswert wie die nach dem Hessschen Verfahren gemessenen Werte. Tatsächlich kann nun darauf hingewiesen werden, dass der Begriff der Zähigkeit durchaus nicht von allen Forschern an die Gültigkeit des Hagen-Poiseuilleschen Gesetzes geknüpft wird, so z. B. nicht von Ch. E. Guye[1]). Auch R. Hess selbst äussert sich in diesem Punkte keineswegs so radikal wie Freundlich und ist ebenfalls der Auffassung, dass es sich hier um eine Definitionsfrage handelt[2]). Dem Verfasser erscheint der Standpunkt, den Bewegungswiderstand kolloider Lösungen darum nicht als „Zähigkeit“ zu bezeichnen, weil derselbe nicht dem Hagen-Poiseuilleschen Gesetze gehorcht, analog der Feststellung, dass Ammoniak sich nicht wie ein Gas verhält, darum, weil es nicht genau dem Boyle-Mariotteschen Gesetze gehorcht.

Bei unbefangener Betrachtung scheinen dem Verfasser die Verhältnisse am einfachsten darstellbar durch den Hinweis, dass die Zähigkeit mancher kolloider Lösungen besonders bei kleinen Drucken druck- und geschwindigkeitsvariabel ist und erst bei höheren Werten unabhängig von beiden Faktoren wird, um sodann dem Hagen-Poiseuilleschen Gesetze zu gehorchen. Neben der „normalen“ Viskosität zeigen kolloide Lösungen häufig noch eine „Strukturviskosität“, die bei höheren Drucken verschwindet. Die druckunabhängige Zähigkeit normaler Flüssigkeiten erscheint also dem Verfasser nur als ein Grenzfall des allgemeineren Verhaltens von Solen, ein Grenzfall, bei dem $f(p) = K \cdot p$ wird oder bei dem im Ausdruck $\eta = \eta_{\text{norm.}} + \eta_{\text{struktur}}$ das zweite Glied gleich Null wird. Dass die Druckvariabilität in Zukunft ausführlicher studiert werden möchte, darin stimmt der Verfasser Freundlich durchaus zu.

[1]) Journ de Physique II, 620 (1912).

[2]) Vgl. die Diskussion R. Hess-Wo. Ostwald, Kolloidzeitschr. **27**, 162 (1920).

Zusammenfassung.

Gegenüber der völligen Verurteilung des Kapillarviskosimeters zur Messung der Zähigkeit kolloider Lösungen durch H. Freundlich wird gezeigt:

1. Das Kapillarviskosimeter ergibt für normale Flüssigkeiten bei konstanter Füllhöhe durchaus definierte, nämlich bei konstantem (mittlerem) Druck gemessene Zähigkeitswerte. Bei Solen, die dem Hagen-Poiseuilleschen Gesetze nicht gehorchen, kann durch geeignete Apparatdimensionen, noch genauer durch Koppelung mit einem Manostaten ebenfalls ein mittlerer konstanter Druck erzielt werden, der mindestens ebenso gut definiert ist wie z. B. beim Hess-Apparat.

2. Durch Variieren der Füllhöhe oder durch Anwendung von Über- oder Unterdruck kann auch das Kapillarviskosimeter zu Messungen der Druckfunktion der Zähigkeit benutzt werden.

3. Es ist ohne Schwierigkeiten möglich, die wichtigsten der von Freundlich und Schalek mit den komplizierteren Apparaten von Hess und Couette erhaltenen Messungsresultate zu reproduzieren mit der viel einfacheren und schnelleren Methode des Kapillarviskosimeters und hiermit die Angemessenheit der gemachten theoretischen Annahmen zu zeigen.

4. Es ist eine Definitionsfrage, ob man nur solche Bewegungswiderstände als „wirkliche Zähigkeiten" bezeichnen will, die dem Hagen-Poiseuilleschen Gesetze gehorchen.

5. Das Kapillarviskosimeter eignet sich mit theoretischer wie mit experimenteller Berechtigung ausgezeichnet auch zur Untersuchung kolloider Lösungen.

Herrn Dr. R. Auerbach ist der Verfasser für wesentliche Hilfe besonders beim experimentellen Teil vorliegender Arbeit zu Dank verpflichtet.

Über die Dissoziation des Cadmiumkarbonats und eine neue Methode zur Bestimmung der Dissoziationsspannungen.

Von

M. Centnerszwer und L. Andrusow.

(Mit 6 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 12. 3. 24.)

1. Das Ausgangsmaterial.

Über die thermische Dissoziation des Cadmiumkarbonats finden sich in der Literatur nur spärliche Angaben. Von älteren Autoren wird mitgeteilt, dass bis 300° keine Zersetzung des Cadmiumkarbonats stattfindet[1]).

Für die vorliegende Untersuchung wurde ein von Kahlbaum bezogenes Präparat verwendet. Da es sich erwies, dass das Präparat 2·52 bis 2·60% Feuchtigkeit erhielt, so wurde es zuvor bei einer Temperatur von 270° bis 300° in einer Kohlensäureatmosphäre getrocknet. Nach einigen Stunden entwich das Wasser bis auf geringe Spuren. Die Bestimmung der Kohlensäure im trocknen Präparat ergab 25·17% (als Mittel aus 4 gut übereinstimmenden Bestimmungen), während die Theorie für das neutrale $CdCO_3$ 25·53% CO_2 erfordert. Wir haben auf Grund dieser Übereinstimmung unser Präparat für genügend rein gehalten, um es zu den weiteren Versuchen zu verwenden.

Da die weiteren Versuche ergaben, dass das frische Präparat eine Verzögerung der Dissoziation zeigt, so wurde das neutrale Karbonat,

[1]) H. Rose, Pogg. Ann. **85**, 34 (1852); zitiert nach Gmelin-Kraut, Handbuch der anorganischen Chemie, Bd. 4, Abt. 1, S. 150. Heidelberg 1911.

bevor es der Untersuchung unterzogen wurde, einer partiellen Dissoziation unterworfen und dann längere Zeit in einer Atmosphäre der Kohlensäure bei 250° liegen gelassen, bei welcher Temperatur eine merkbare Rückbildung des Karbonats erfolgt. Anderseits wurde durch Kontrollversuche bewiesen, dass eine vollständige Zersetzung des Cadmiumkarbonats in einem Intervall von 10° oberhalb der Zersetzungstemperatur erfolgt. Durch diesen Nachweis war die Bildung etwaiger Zwischenprodukte (Oxykarbonate) so gut wie ausgeschlossen. Wir dürfen daher annehmen, dass an einem etwaigen Gleichgewicht nur drei Phasen beteiligt sind: $CdCO_3$, CdO und CO_2. Das System ist demnach als univariant zu betrachten.

Die Dissoziation des Cadmiumkarbonats wird von einer Farbenänderung begleitet. Die weisse Farbe des Karbonats wird zunächst zitronengelb, dann hellbraun und schliesslich dunkelbraun. Scheidet man jedoch die oberflächliche Schicht aus, welche sich mit dem heissen Gas in unmittelbarer Berührung befindet, so erscheint die Farbe im Durchschnitt fast einheitlich. Das beweist, dass die Zersetzung gleichförmig in der ganzen Masse stattfindet. Etwas anders verhält es sich, wenn man die Dissoziation in verdünnter Kohlensäure ausführt. In diesem Fall beobachtet man einen scharfen Unterschied in der Färbung der Oberfläche gegenüber den unteren Schichten des Pulvers. Auch bemerkt man, dass die Farbe nach unten zu immer heller wird.

2. Der Apparat.

Eine gewogene Menge des Karbonats befindet sich im Nickelschiffchen 8, und letzteres wird in das in der Fig. 1 dargestellte Rohr 1 aus schwer schmelzbarem Glase hineingeschoben. Das Glasrohr wird dann durch zwei Gummistopfen luftdicht verschlossen, durch welche links ein T-Stück eingeführt wird. Dieses T-Stück ist durch den Hahn 6 mit einem Kohlensäureballon verbunden. Durch den Hahn 7 kommuniziert es mit einem mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllten Manometer 4. Durch den Gummistopfen rechts ist das in der Figur mit 3 bezeichnete einseitig abgeschlossene Glasrohr eingeführt, welches zur Aufnahme des Thermometers 3 dient. Der angeschmolzene Glashahn 5 dient zur Ableitung des durch 6 eingeführten Gases. Ausserdem wird von der linken Seite in das Untersuchungsrohr der allseitig geschlossene Hohlkörper aus Glas eingeführt. Er bezweckt eine Verminderung des schädlichen Raumes im Untersuchungsrohr.

Der Versuch beginnt mit einer langsamen Erwärmung des Rohrs im elektrischen Röhrenofen. Dieser besteht aus einem Stück Gasrohr

von 25 mm innerem Durchmesser und 300 mm Länge. Auf das gusseiserne Rohr ist, durch eine dünne Asbestschicht isoliert, eine Spirale aus Chromnickeldraht gewickelt, welche durch einen passenden, der Grösse nach veränderlichen Widerstand mit der Lichtleitung versehen und durch mehrere Schichten von Asbestpappe von einer Wärmeabgabe nach aussen teilweise geschützt ist. Das Glasrohr ist an beiden Enden durch Asbestpappe von einer unmittelbaren Berührung mit dem eisernen Rohr geschützt. Durch passende Wahl des Widerstandes

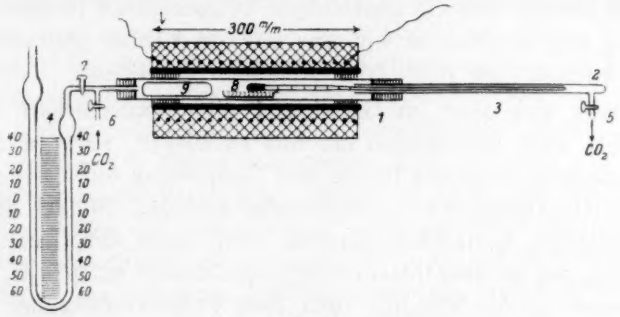


Fig. 1.

kann man die Temperatur im Ofen mit beliebiger Geschwindigkeit steigern oder senken oder auch während einer längeren Zeit konstant erhalten.

Das Nickelschiffchen hatte einen rechteckigen Querschnitt und befand sich in der Mitte der Glasröhre so, dass es die Wandungen der Röhre nur an seinen Kanten berührte. Dadurch wurde eine Überhitzung des Schiffchens durch die heissen Glaswände auf ein Minimum reduziert. Durch besondere Versuche haben wir zu messen versucht, welche Temperaturunterschiede im Ofen in verschiedenen Abständen von der Mitte des Ofens auftreten können. Es ergab sich, dass die Temperatur von der Mitte an nach beiden Enden etwas fällt und zwar auf eine Strecke von 80 mm um 5°. Da die Länge des Schiffchens nur 40 mm betrug, so konnte der Temperaturunterschied zwischen der Mitte und den Enden nicht mehr als 1·25° betragen. Das Thermometer war hierbei so weit hineingeschoben, dass sich sein Reservoir über dem mittleren Teil des Schiffchens befand.

3. Die Erwärmungskurve und die Abkühlungskurve.

Erwärmen wir ein Gas im konstanten Volum so langsam, dass seine Temperatur in jedem Augenblick den Angaben des Thermometers

entspricht, dann wird sein Druck proportional der Temperaturerhöhung zunehmen, denn laut dem Gesetze von Gay-Lussac muss die Beziehung gelten:

$$\frac{p_2 - p_1}{t_2 - t_1} = \frac{\alpha p_1}{1 + \alpha t_1},$$

in welcher p_1 und p_2 die den entsprechenden Temperaturen t_1 und t_2 entsprechenden Drucke bezeichnen und α dem Ausdehnungskoeffizienten des Gases gleich ist. Zeichnen wir die am Manometer 4 (Fig. 1) abgelesenen Drucke und die zugehörigen Temperaturen in einem Koordinatennetz ein, so erhalten wir eine gerade Linie, und zwar sowohl beim Erwärmen, wie auch beim Abkühlen des Gases.

Befindet sich aber im Glasrohr 1 eine dissoziierbare Substanz, welche bei ihrer Dissoziation ein Gas entwickelt, so wird die geradlinige Beziehung zwischen Druck und Temperatur nur unterhalb der Dissoziationstemperatur beobachtet werden. Sobald sich jedoch die Dissoziation bemerkbar machen wird, muss der Druck stärker ansteigen, als es dem Gesetz von Gay-Lussac entspricht, weil nun zur thermischen Ausdehnung noch eine Vergrösserung der im Rohr enthaltenen Gasmenge hinzutritt. In diesem Moment wird ein Knick in der Erwärmungskurve eintreten.

Nehmen wir jetzt an, dass wir die Erwärmung einige Grade über die Dissoziationstemperatur fortgesetzt haben und nun mit der Temperatur heruntergehen. Dann werden wir am Anfang trotz fallender Temperatur eine weitere Druckzunahme beobachten, weil unter diesen Umständen die Zunahme der Gasmenge die thermische Kontraktion des Gases überkompensieren wird. Wird bei fortschreitender Abkühlung die Geschwindigkeit der Dissoziation geringer, so werden sich die beiden genannten Umstände eine Zeitlang Wage halten, d. h. die Abkühlungskurve wird in einem gewissen Temperaturintervall wagerecht verlaufen und dann langsam abfallen. Hört die Dissoziation gänzlich auf, so wird die Abkühlungskurve wiederum zu einer geraden Linie. In diesem Moment werden wir in der Abkühlungskurve wiederum einen Knickpunkt beobachten.

Über die Empfindlichkeit der Methode gibt folgender Versuch Aufschluss, in welchem während 4 Stunden 0·0346 g CO_2 entwickelt wurden. Nehmen wir als Ausgangspunkt unserer Berechnung die Temperatur von 375° (d. h. die Temperatur, welche beim Abkühlen des Apparates erreicht wurde, vgl. Tabelle 1), so erhalten wir eine Druckdifferenz von 716 — 73 = 643 mm in unserem Manometer, welche

auf das Konto der entwickelten Kohlensäure zu setzen sind. Daraus folgt, dass eine Steigerung der Schwefelsäure im Manometer um 1 mm $\frac{0{\cdot}0346}{643} = 0{\cdot}000054$ g CO_2 entspricht.

4. Dissoziationstemperatur des Cadmiumkarbonats in 100prozentiger Kohlensäure.

Als Beispiel betrachten wir die Erwärmungs- und Abkühlungskurve, welche erhalten werden, wenn das Cadmiumkarbonat in 100%iger CO_2 in unserem Apparat erwärmt, bzw. abgekühlt wird.

Bezüglich der Methodik derartiger Bestimmungen ist es klar, dass die Resultate um so genauer sein werden:

1. je geringer die Geschwindigkeit der Erwärmung und
2. je grösser die Menge der angewandten Substanz sein wird.

Daher wurde der Versuch mit einer grössern Menge des Karbonats angestellt, welches vor dem Versuch einer partiellen Zersetzung und darauf einer Behandlung mit CO_2 bei 300° während 48 Stunden unterworfen war. Aus mehreren Bestimmungsserien greifen wir eine heraus, deren Resultate in der Tabelle 1 mitgeteilt werden.

Tabelle 1.

Dissoziation des teilweise zersetzten $CdCO_3$ in 100%iger CO_2.
Anfangsgewicht des $CdCO_3 = 1{\cdot}0800$ g.

Zeit in Minuten	Temperatur in Grad	Druck in mm	Zeit in Minuten	Temperatur in Grad	Druck in mm
0	↓ 336	0	217	↑ 365	46·5
12	338	1·5	242	364	64·5
37	340	3	272	363	68·5
44	342	4·5	282	362	69·5
60	344	7	308	360	70·5
66	346	9	337	359	71
72	348	11	349	358	70·5
80	350	13	372	*357	70
91	352	15·5	378	356	69
102	354	17·5	384	355	68
112	356	19·5	392	354	66·5
140	357	20·5	402	353	65·5
152	*358	21·5	412	352	64·5
160	359	23·5	422	351	63·5
168	360	26·5	470	350	62·5
176	361	30·5	492	348	60·5
185	362	34·5	502	346	59
201	363	38·5	516	344	57
217	↓ 365	46·5	524	342	54·5
			533	340	52·25
			547	↑ 338	50

Die Erwärmung geschah in diesem Versuch mit einer Geschwindigkeit von 0·09° pro Minute, die Abkühlung noch langsamer: 0·06° pro Minute.

Die in der Tabelle 1 angeführten Resultate werden durch die Fig. 2 veranschaulicht. In dem in Fig. 2 dargestellten Diagramm sind längs der Abszissenachse Temperaturen und längs der Ordinatenachse die Drucke eingezeichnet. Man ersieht daraus, dass die Erwärmungskurve AB durch eine Gerade dargestellt wird, bis im Punkte B (358°) die Dissoziation einsetzt, worauf die Kurve steil nach oben emporschnellt. Bei 365° wurde eine weitere Temperaturerhöhung eingestellt und mit der Abkühlung begonnen. Trotzdem findet eine weitere Druckerhöhung statt, welche sich bis 359° bemerkbar macht. Bei 357° hört die Dissoziation gänzlich auf, und die Abkühlungskurve geht im Punkt C in eine gerade Linie über.

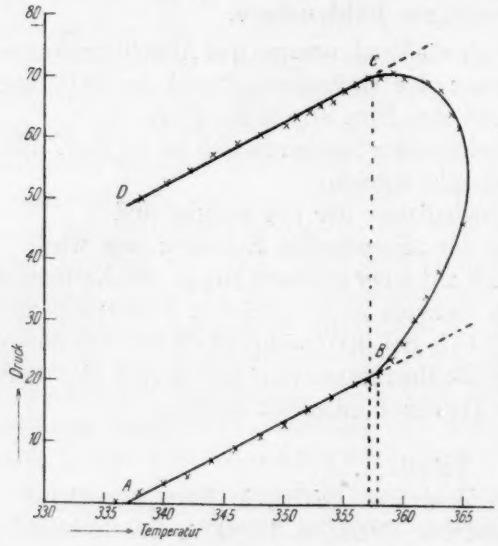


Fig. 2.

Bezüglich der Technik derartiger Experimente sei noch erwähnt, dass der Druck im Apparat durch Öffnen des Hahns mehrfach auf den Druck einer Atmosphäre erniedrigt wurde. Das geschah jedesmal, wenn der Überdruck im Apparat 40 cm im Schwefelsäuremanometer erreichte. Der Verlauf der Erwärmungs- und Abkühlungskurve wird dadurch beeinflusst, aber — wie es sich erwies — sehr unwesentlich.

Die Bestimmung der Dissoziationstemperatur des $CdCO_3$ wurde in derselben Weise mehrfach wiederholt. Wir verzichten jedoch auf die vollständige Wiedergabe der Erwärmungs- und Abkühlungskurven[1]) und beschränken uns auf eine Zusammenstellung der Resultate in der Tabelle 2.

[1]) Eine vollständige Wiedergabe der erhaltenen Resultate wird demnächst in den Annalen der Universität Lettlands (Acta Universitatis Latviensis, X, Riga 1924) erscheinen.

Tabelle 2.
Dissoziationstemperatur des $CdCO_3$ in 100%iger CO_2.

Versuch	Gewicht des $CdCO_3$ in g	Dissoziationstemperatur in Grad	
		beim Erwärmen	beim Abkühlen
3	1·0800	(363) 358	359 357
4	3·5800	— 360	358 356
20	4·0640	(367)	361
21	1·9105	355 356	355 —
22	1·0242	355	—

Schliesst man die beiden eingeklammerten Werte aus, welche mit frischen Präparaten erhalten wurden und daher einer Überhitzung des Präparats zuzuschreiben sind, so erhalten wir als Mittel aus 11 Bestimmungen die Temperatur der Dissoziation des Cadmiumkarbonats in reiner Kohlensäure bei Atmosphärendruck: $t = 357°$.

Ausserdem wurde noch eine Bestimmung mit einer Probe des Cadmiumkarbonats ausgeführt, welche durch längeres Erhitzen 71·4% der gesamten darin erhaltenen Kohlensäure verloren hat. Auch diese Probe ergab in 100%iger Kohlensäure eine Dissoziationstemperatur von 359°. Dieser Versuch spricht ebenfalls dafür, dass bei der Zersetzung des Cadmiumkarbonats keine Bildung von Zwischenprodukten stattfindet. Nach 23stündigem Erhitzen auf 363° bis 372° gingen noch 25·5% der ursprünglichen Kohlensäure fort. Der Rest von 3·1% CO_2 ging aber erst bei 400° fort und zwar nur sehr langsam.

5. Ist die Reaktion $CdCO_3 = CdO + CO_2$ umkehrbar?

Würde unterhalb der Dissoziationstemperatur die Vereinigung des Cadmiumoxyds mit dem Kohlendioxyd mit annähernd derselben Geschwindigkeit stattfinden, wie die Spaltung des Cadmiumkarbonats, dann würde die Abkühlungskurve eine Neigung gegen die Erwärmungskurve aufweisen, und zwar infolge der Absorption des Kohlendioxyds im Versuchsrohr. Bei genügend langsamer Abkühlung würden sich beide Kurven schneiden. Die Fig. 2 zeigt aber, dass das nicht der Fall ist. Beide Linien verlaufen parallel. Daraus kann man schliessen, dass

1. entweder die Spaltung des Cadmiumkarbonats nicht umkehrbar verläuft und unterhalb der Dissoziationstemperatur ein sogenanntes falsches Gleichgewicht stattfindet,

2. oder die Gegenreaktion einen viel langsameren Verlauf nimmt, als die Dissoziation und infolgedessen sich im Gang der Abkühlungskurve nicht bemerkbar macht. Zur Lösung dieses Dilemmas wurden folgende Dauerversuche ausgeführt.

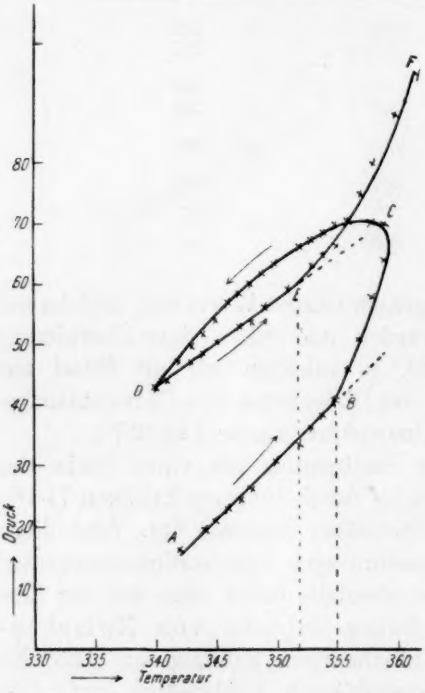


Fig. 3.

Das Schiffchen wurde mit der Probe eines teilweise zerlegten Präparats von $CdCO_3$ beschickt und gewogen. Dann wurde es im Versuchsrohr längere Zeit im Kohlendioxydstrom auf bestimmte Temperatur erhitzt. Nach der Abkühlung wurde die Gewichtszunahme bestimmt.

Die festgestellten Gewichtsunterschiede waren im allgemeinen gering, aber stets positiv. Die grösste prozentuelle Zunahme des Gewichts ergaben diejenigen Präparate, welche vor dem Versuch nur in geringem Grade zerlegt waren. Cadmiumoxyd, welches bei 430° ausgeglüht war, zeigte keine Gewichtszunahme in 100%iger Kohlensäure bei 260° während $12^1/_2$ Stunden. Daraus folgt, dass Cadmiumoxyd durch längeres Erwärmen seine Reaktionsfähigkeit einbüsst. Einen beschleunigenden (katalytischen) Einfluss übt zweifellos Wasserdampf aus. Unter dieser Voraussetzung wurde ein nicht getrocknetes Präparat des Karbonats schwach zerlegt und bei 180° der Einwirkung der Kohlensäure unterworfen. Es ergaben sich folgende Gewichtsdifferenzen: nach 3 Stunden, Gewichtszunahme = **0·0175 g**

„ 9 „ „ = **0·0366 g**.

Es unterliegt also keinem Zweifel, dass das Cadmiumoxyd Kohlensäure absorbiert, wenn auch bedeutend langsamer, als die Ausscheidung der Kohlensäure aus dem Cadmiumkarbonat stattfindet.

Immerhin könnte noch der Einwand erhoben werden, dass es sich hierbei um eine „mechanische“ Oberflächenadsorption handelt. Um diesen Einwand zu entkräften, wurde noch ein exakter Erwärmungs- und Abkühlungsversuch unternommen, bei welchem die Geschwindigkeit der Temperaturänderung nur 0·10° pro Minute betrug. In diesem Versuch, dessen Resultate nach der Tabelle 3 in Fig. 3 veranschaulicht sind, ist es tatsächlich gelungen, die Gegenreaktion auch manometrisch zu verfolgen.

Tabelle 3.

Dissoziation einer schwach erwärmten Probe des $CdCO_3$ in 100%iger CO_2. Gewicht der Probe = 1·9105 g.

Zeit in Minuten	Temperatur in Grad	Druck in mm	Zeit in Minuten	Temperatur in Grad	Druck in mm
0	↓ 338	10·5	91	↑ 349	61·5
2	340	13·2	101	348	60
6	342	16·5	109	347	58·5
8	344	19·5	122	346	57
10	345	21	133	345	54
11	346	23	141	344	51·5
12	347	24·5	151	343	49·5
14	348	26·5	164	342	47
18	350	31	186	↓ 340	43
22	352	33·5			
26	353	36·5	196	↓ 341	44
28	354	38·5	201	343	47
31	* 355	41	203	344	48·5
36	356	46	206	345	50·5
38	357	51	208	347	53
41	↓ 358	58	211	348	53·5
47	359	64	216	349	56
			223	* 351	59·2
56	↑ 359	70	231	353	63
62	358	72	236	354	64·7
66	356	71	241	355	66·5
68	* 355	70	248	356	70·5
71	354	68·5	259	357	75
73	353	67·2	266	358	80
76	352	66	278	360	88
86	↓ 350	63·2	291	↓ 362	95
			301	↓ 364	105

Der Verlauf der Abkühlungskurve CD (Fig. 3) beweist, dass im gegebenen Fall eine Gegenreaktion stattgefunden hat. Denn sonst würde die Abkühlungskurve CD parallel der ersten Erwärmungskurve AB verlaufen und praktisch mit der zweiten Erwärmung DE zusammenfallen. Tatsächlich nähert sich aber die Kurve CD der Abszissenachse, was durch eine Absorption der Kohlensäure beim Ab-

kühlen erklärt wird. Die Abkühlungskurve und die Erwärmungskurve bilden eine geschlossene Schleife. Dadurch wird bewiesen, dass es sich hier um ein Gleichgewicht zwischen $CdCO_3$ einerseits und anderseits dem System $CdO + CO_2$ handelt.

6. Dissoziation des Cadmiumkarbonats in verdünnter Kohlensäure.

Unsere Methode gestattet uns durch die Verdünnung des Kohlendioxyds mit einem indifferenten Gas die Dissoziationstemperaturen der Karbonate bei veränderlichem Partialdruck des Kohlendioxyds zu bestimmen und auf diese Art die vollständige Dissoziationsisochore des gegebenen Karbonats zu konstruieren.

Tabelle 4.
Partialdruck der Kohlensäure 77 mm.
Zusammensetzung des Gases: 10·2 % CO_2; 87·6 % N_2; 2·2 % O_2.
Gewicht des $CdCO_3 = 0{\cdot}4147$ g.

Zeit in Minuten	Temperatur in Grad	Druck in Millimeter	Zeit in Minuten	Temperatur in Grad	Druck in Millimeter
15	↓ 300	3	325	↑ 316	58·5
35	303	6	350	312	53
37	305	9	385	308	47
40	308	13	410	304	41
42	312	18·5	459	↑ 300	32
55	316	25			
105	317	26	0	↓ 302	27
120	320	29	3	306	32
135	*322	31	8	310	37
145	324	35	13	314	42
175	328	43	27	318	47
205	330	50	60	*320	50
235	↓ 333	60	82	322	52
			122	324	56·5
255	↑ 330	70·5	162	326	60
275	328	70	207	330	69
285	324	67	257	334	78·5
295	*322	65	297	↓ 338	86
305	320	62			
315	↑ 318	61			

Die Gasgemische wurden in einem Stahlzylinder mit Ventil hergestellt, welcher zunächst mit Hilfe einer Kapselpumpe entleert wurde und dann mit Kohlendioxyd und Stickstoff durch folgeweise Verbindung mit den mit genannten Gasen gefüllten Zylindern bis zum gewünschten

Druck gefüllt wurde. Der Gesamtdruck der Gase im Zylinder betrug meistens 2 Atmosphären. Nachdem nun der Ballon 2 Tage gestanden hat und die Zusammensetzung seines Inhalts infolge der Diffusion gleichartig geworden ist, wurde das Gasgemisch im Apparat von Orsat der Analyse unterworfen. Dann wurde das Versuchsrohr (Fig. 1) mit der Substanz beschickt, mit dem Gasgemisch gefüllt, und die Erwärmungs- und Abkühlungskurven in der oben beschriebenen Art festgestellt. Von Zeit zu Zeit wurde das Versuchsrohr mit dem Gasgemisch „ausgespült", und zwar wenn seine Zusammensetzung infolge der beginnenden Dissoziation des Karbonats eine Änderung erfahren konnte.

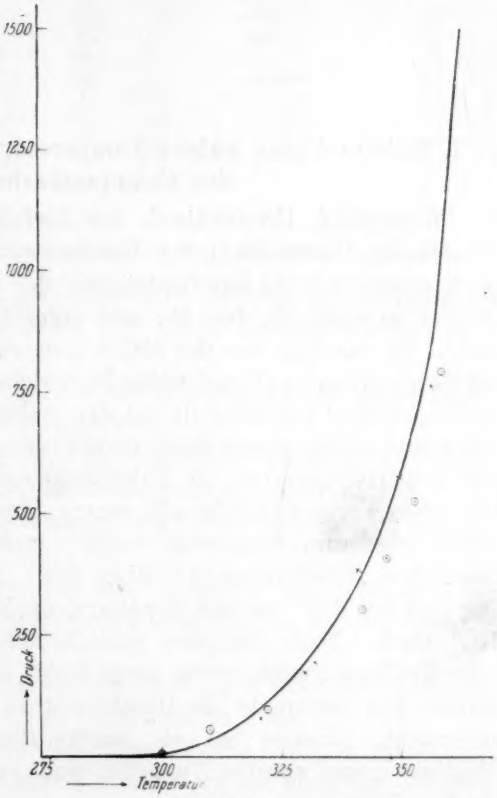


Fig. 4.

Als Beispiel sei eine Versuchsserie angeführt, welche in einem Gasgemisch ausgeführt wurde, welches 10·2 % CO_2 enthielt.

Bei 317° war während 50 Minuten noch keine Kohlensäureentwicklung zu bemerken. Als Mittel aus drei Beobachtungen ergibt sich die Dissoziationstemperatur 322° bei einem Partialdruck von 77 mm CO_2, während wir in reiner Kohlensäure von Atmosphärendruck 357° erhalten hatten. In der folgenden Tabelle 5 haben wir die erhaltenen Dissoziationstemperaturen nach den zugehörigen Partialdrucken zugeordnet.

Nach den in der Tabelle 5 zusammengestellten Werten wurde die Dissoziationskurve des $CdCO_3$ konstruiert (Fig. 4), in welcher als Abszissen die Temperaturen, die Dissoziationsdrucke der Kohlensäure als Ordinaten aufgetragen wurden. Die nach der dynamischen Methode erhaltenen Werte sind darin mit Sternchen bezeichnet.

Tabelle 5.

Prozentgehalt der CO_2	Partialdruck der CO_2 in Millimeter	Dissoziationstemperatur in Grad
10·2	77	321
11·2	83	321
22·7	173	330
25·4	193	332
49·9	379	344
50·2	381	341
74·9	569	350
100·0	760	357

7. Existiert eine untere Temperaturgrenze der Dissoziation des Cadmiumkarbonats?

Wenngleich theoretisch der Zerfall des Karbonats im kohlensäurefreien Raum bei jeder Temperatur stattfinden soll, so nimmt doch praktisch die Geschwindigkeit der Reaktion mit fallender Temperatur so stark ab, dass sie bald unter den Grenzwert des Messbaren sinkt. Es erschien uns der Mühe wert zu untersuchen, ob nicht hier ein Schwellenwert vorhanden ist, welcher das Gebiet der „wahren" Gleichgewichte von dem Gebiet der „falschen" Gleichgewichte trennt. Zur Entscheidung dieser Frage wurde versucht, die Anfangstemperatur der Dissoziation in kohlensäurefreier Luft zu bestimmen. Der erste Versuch wurde mit einem „frischen" Präparat ausgeführt, wobei wiederum festgestellt wurde, dass derartige Präparate einer dauernden „Überhitzung" fähig sind. Eine merkliche Dissoziation fing erst bei 335° an und wurde erst nach zweistündiger Erhitzung auf 370° stark. Beim Abkühlen machte sich noch bei 330° eine deutliche Kohlensäureabspaltung bemerkbar. Dann wurde der Ofen abgekühlt und nochmals die Druckzunahme bei langsamem Erwärmen untersucht. Diesmal hat die Dissoziation bei 292° eingesetzt. Die Resultate dieses zweiten Versuchs sind in der Tabelle 6 und in der Fig. 6 entalten.

Als jedoch das Präparat während 45 Stunden auf 265° im kohlensäurefreien Luftstrom erwärmt wurde, ergab sich ein Gewichtsverlust von 0·0075 g. Daraus folgt, dass bei Abwesenheit des Kohlendioxyds auch noch bei 265° eine feststellbare, wenn auch äusserst langsame Dissoziation des Cadmiumkarbonats stattfindet. Es ist als wahrscheinlich zu betrachten, dass seine Zersetzungsgeschwindigkeit bei sinkender Temperatur sich asymptotisch dem Nullwert nähert.

Tabelle 6.
Partialdruck der Kohlensäure = 0.
Zusammensetzung des Gases: trockne CO_2-freie Luft.
Gewicht des $CdCO_3$ = 0·4138 g.

Zeit in Minuten	Temperatur in Grad	Druck in Millimeter	Zeit in Minuten	Temperatur in Grad	Druck in Millimeter
12	↑ 277	0	100	↑ 298	32
20	280	3·5	115	299	35
30	285	11	130	300	38
42	288	15	142	302	41
61	290	17	164	306	47
72	*292	20	170	308	49
79	293	22	182	310	59
88	↓ 294	24	205	↓ 313	67

8. Vergleich der dynamischen mit der statischen Methode.

Die Vorzüge der neuen „dynamischen" Methode der Bestimmung der Dissoziationsspannungen lassen sich dahin zusammenfassen, dass sie erlaubt:

1. Zu jeder Zeit eine Kontrolle des Fortschritts der Dissoziation durch Wägung des Präparats auszuführen.

2. Im Fall einer stufenweisen Dissoziation die einzelnen Zwischenprodukte zu isolieren und ihre Zusammensetzung zu ermitteln.

3. Die Dissoziationstemperaturen dieser Zwischenprodukte einzeln zu bestimmen.

4. Den Dissoziationsvorgang in einer Gasphase veränderlicher Zusammensetzung und bei verschiedenen Partialdrucken der Kohlensäure zu verfolgen und

5. In bezug auf die Geschwindigkeit der Dissoziation (sowie auch der Gegenreaktion) bestimmte Schlüsse zu ziehen.

Zur Sicherung der mittels der dynamischen Methode erhaltenen Resultate erschien es immerhin wünschenswert, sie nach der üblichen statischen Methode zu kontrollieren. Der Apparat von Riesenfeld und Pott[1]), welcher in der Fig. 5 abgebildet ist, fand für diese Versuche Anwendung. Das Reservoir *A* wurde mit ungefähr 2 g $CdCO_3$ beschickt, das Thermometer *D* wurde in das Pulver versenkt, der obere Teil der Röhre *D* zugeschmolzen und mittels des Ansatzes 2

[1]) Vgl. P. Polt, Studien über die Dissoziationen von Calcium-, Strontium- und Bariumkarbonat. Inauguraldissertation, Freiburg i. Br. 1905, S. 14.

mit der Gaedepumpe verbunden. Die angeschmolzene Kugel C enthielt Phosphorpentoxyd, welches durch den Stutzen 4 eingeführt war. Nachdem der Apparat luftleer gepumpt war, wurde das Ansatzrohr 2 abgeschmolzen und das Rohr A im elektrischen Widerstandsofen erhitzt. Der Druck im Apparat wurde von Zeit zu Zeit am Manometer B abgelesen. Der Restdruck der Luft betrug 0·6 mm. Die erhaltenen Resultate sind in der Tabelle 7 angegeben.

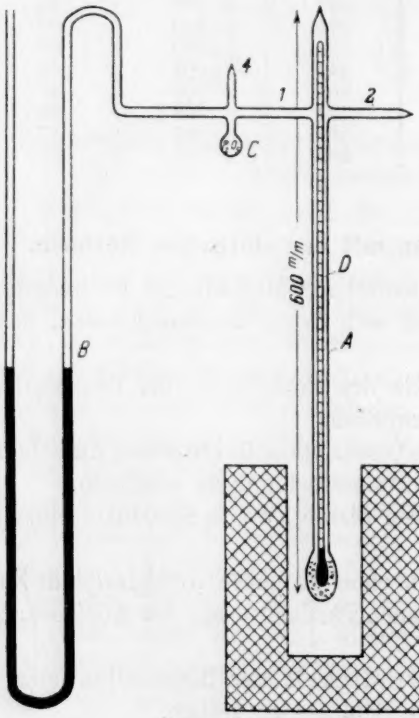


Fig. 5.

Tabelle 7.
Dissoziationsdrucke des $CdCO_3$ nach der statischen Methode.

Temperatur in Grad	Dissoziationsdruck in Millimeter
250	0·5
262	2·5
280	4
300	6
308	23
315	55
322	100·4
342	306
347	407
253	525
359	792
363	1196
368	1567

Bei jeder Temperatur wurde so lange gewartet, bis der Druckinnerhalb einer Stunde nicht mehr anstieg. Weil jedoch in der Nähe der Dissoziationstemperatur das Gleichgewicht sich nur sehr träge einstellte, so wurde folgendermassen verfahren. Zunächst wurde der Apparat einige Zeit auf eine Temperatur erwärmt, welche ungefähr 20° oberhalb der vermuteten Gleichgewichtstemperatur lag. Dann wurde die Temperatur des Ofens erniedrigt und beim langsamen Anwärmen diejenige höchste Temperatur aufgesucht, bei welcher der Druck innerhalb einer Stunde konstant blieb[1]). Die in dem statischen

[1]) Aus den weiter unten folgenden Angaben kann man mit Sicherheit schliessen, dass die Gegenreaktion dabei nicht zur Geltung kommt.

Tabelle 8. Dissoziationsdrucke des $CdCO_3$.

Temperatur in Grad	Dissoziationsdruck in Millimeter			
	beobachtet	berechnet nach Formel (1)	berechnet nach van't Hoff [Formel (2a)]	berechnet nach Nernst [Formel (4)]
320	100	105	(100)	(99)
330	190	186	183	182
340	330	324	332	(330)
350	570	562	589	584
360	1025	1000	(1025)	(1025)

Versuch erhaltenen Daten sind in dem in Fig. 4 dargestellten p-t-Diagramm mit Kreisen bezeichnet. Wie aus der Figur zu ersehen ist, sind die nach der statischen Methode erhaltenen Drucke durchweg zu niedrig ausgefallen. Das bedeutet, dass im statischen Versuch das Gleichgewicht noch nicht erreicht war. Durch graphische Interpolation der Dissoziationskurve wurden die wahrscheinlichsten Werte der Dissoziationsdrucke ermittelt, welche in der Tabelle 8 zusammengestellt sind. Die Zahlen lassen sich sehr gut durch folgende logarithmische Formel ausdrücken (vgl. Fig. 6)

$$\left.\begin{aligned}\log p = &-12{\cdot}44\\ &+0{\cdot}02439\,T.\end{aligned}\right\} \quad (1)$$

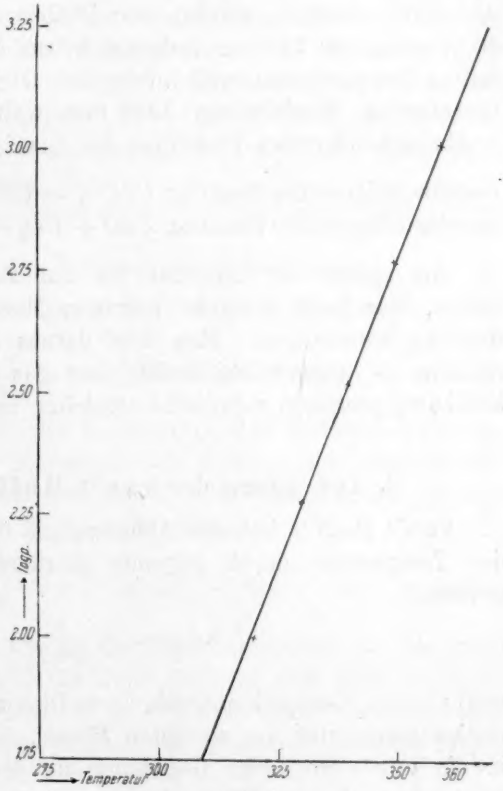


Fig. 6.

Die nach der logarithmischen Formel (1) berechneten Drucke sind in der dritten Spalte der Tabelle 8 den beobachteten Werten gegenübergestellt. Die Übereinstimmung ist vollständig genügend.

Als der Apparat nach dem statischen Versuch langsam abgekühlt wurde, hat es sich erwiesen, dass die Gegenreaktion so langsam im Apparat stattfindet, dass das Gleichgewicht der Reaktion

$$CdCO_3 \rightleftarrows CdO + CO_2$$

von der Gegenseite kaum erreicht werden kann. Bei 322° fiel der Druck während 46 Stunden von dem bei 370° erhaltenen Höchstdruck von 1358 mm auf 1325 mm, das heisst nur um 33 mm (während dem Gleichgewicht bei dieser Temperatur ein Druck von 100 mm entspricht). Zieht man die Kontraktion des Gases infolge der Abkühlung in Betracht (welche empirisch durch rasches Erwärmen auf 370° ermittelt wurde), so bleiben für die Gegenreaktion in 46 Stunden nur 18 mm. Indessen betrug die Drucksteigerung in demselben Temperaturintervall infolge der Dissoziation (nach Abzug der thermischen Ausdehnung) 1284 mm während 66 Stunden. Daraus ergibt sich folgendes Verhältnis der Geschwindigkeiten:

$$\frac{\text{Geschwindigkeit der Reaktion } CdCO_3 \rightarrow CdO + CO_2}{\text{Geschwindigkeit der Reaktion } CdO + CO_2 \rightarrow CdCO_3} = \frac{1284 \cdot 46}{18 \cdot 66} = 50.$$

Als später der Apparat bis zur Zimmertemperatur abgekühlt wurde, liess sich während mehrerer Monate keine Druckverminderung konstatieren. Man darf daraus schliessen, dass die Gegenreaktion so langsam stattfindet, dass das Gleichgewicht bei der Abkühlung praktisch sich nicht erreichen lässt.

9. Anwendung der van't Hoffschen Gleichung.

van't Hoff[1]) hat die Abhängigkeit des Dissoziationsdrucks von der Temperatur durch folgende thermodynamische Beziehung ausgedrückt:

$$\log p = -\frac{q}{4.6\,T} + B, \qquad (2)$$

worin p = Dissoziationsdruck, q = Dissoziationswärme, T = Dissoziationstemperatur (im absoluten Masse), B = Konstante. Setzen wir in die van't Hoffsche Gleichung die den Temperaturen 320° bzw. 360° entsprechenden Werte der Dissoziationsdrucke ein, so erhält unsere Gleichung die Form:

[1]) Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie **1**, 53. Braunschweig (1898).

$$\log p = -\frac{43630}{4{\cdot}6 \cdot T} + 17{\cdot}994. \qquad (2a)$$

Nach dieser letzten Gleichung haben wir die Dissoziationsdrucke für die Temperaturen von 330° bis 350° berechnet. Die Resultate sind in der vierten Spalte der Tabelle 8 enthalten und stimmen mit den experimentellen Daten ganz gut überein. Diese Übereinstimmung beweist also, dass unsere Dissoziationskurve in ihrem Verlauf sich den Forderungen der Theorie gut fügt.

Die nach der Gleichung von van't Hoff berechnete Dissoziationswärme des Cadmiumkarbonats beträgt — 43·63 Cal. Nach Thomsen[1] beträgt die Bildungswärme des Cadmiumkarbonats aus den Elementen: 181·89 Cal. Ziehen wir von diesem Wert die Bildungswärme des Kohlendioxyds = 94·43 Cal.[2] und die Bildungswärme des Cadmiumoxyds = 65·6 Cal.[3] ab, so erhalten wir den thermochemischen Wert der Dissoziationswärme des $CdCO_3$ zu — 21·86 Cal. Beide Werte stimmen zwar bezüglich der Grössenordnung überein, weichen im übrigen jedoch nicht unwesentlich voneinander ab.

10. Anwendung der Nernstschen Gleichung.

Wir verdanken Nernst folgende Näherungsgleichung[4]

$$\log p = -\frac{Q'}{4{\cdot}571\,T} + 1{\cdot}75 \log T + 3{\cdot}2, \qquad (3)$$

in welcher 3·2 die chemische Konstante des Kohlendioxyds bedeutet. Setzen wir in die Gleichung von Nernst die Dissoziationstemperatur des Cadmiumkarbonats beim Atmosphärendruck ($p = 1$) gleich 357°, so erhalten wir folgende Beziehung:

$$\frac{Q'}{4{\cdot}571\,(357 + 273)} = 1{\cdot}75 \log (357 + 273) + 3{\cdot}2. \qquad (3a)$$

Der daraus berechnete Wert der Dissoziationswärme des Cadmiumkarbonats beträgt 23·275 Cal. und schliesst sich dem thermochemischen Wert ausgezeichnet an. Weiter haben wir versucht, aus der Näherungsformel von Nernst die Dissoziationstemperaturen

---

[1] Thermochemische Untersuchungen **3**, 445.

[2] Roth und Wallasch, Zeitschr. f. Elektrochemie **21**, 1 (1915).

[3] Müller-Erzbach, Lieb. Ann. **210**, 196 (1881).

[4] Nernst, Theoretische Chemie, S. 802. Stuttgart (1921). O. Brill, Zeitschr. f. physik. Chemie **57**, 735 (1906).

für das von uns untersuchte Druckintervall zu berechnen. Wir erhielten aber Unterschiede zwischen beobachteten und berechneten Zahlen, welche grösser sind, als die möglichen Versuchsfehler (vgl. hierzu die Tabelle 9).

Tabelle 9.

Dissoziationsdruck in Millimeter	Dissoziationstemperatur in Grad abs.	
	berechnet nach Nernst	beobachtet
100	570·6	593
190	588·6	603
330	604·0	613
570	620·4	623
1025	636·0	633

Man kann für die Berechnung der Dissoziationsdrucke die genaue Formel von Nernst[1]) verwenden, deren Koeffizienten durch Einsetzen der empirisch bestimmten Zahlen für 593° bzw. 613° und 633° folgendermassen berechnet wurden:

$$\left.\begin{aligned}\log p = &-\frac{23275}{4{\cdot}571 \cdot T} + 1{\cdot}75 \log T - 2{\cdot}7685 \cdot 10^{-2}\, T \\ &+ 7{\cdot}209 \cdot 10^{-5}\, T^2 - 4{\cdot}4515 \cdot 10^{-8}\, T^3 + 3{\cdot}2.\end{aligned}\right\} \quad (4)$$

Die nach dieser letzten Formel berechneten Druckwerte sind in der 5. Spalte der Tabelle 8 angeführt.

11. Zusammenfassung der Ergebnisse.

1. Eine neue dynamische Methode zur Bestimmung der Dissoziationstemperaturen fester Stoffe ist beschrieben und geprüft.

2. Die Methode lässt eine Bestimmung der Dissoziationsisochore zu, unter gleichzeitiger Feststellung und Analyse der entstehenden Zwischenprodukte.

3. Die Dissoziationsspannungen des Cadmiumkarbonats sind in dem Temperaturintervall von 320° bis 360° statisch und dynamisch gemessen worden.

4. Es wurde nachgewiesen, dass die Reaktion $CdCO_3 \rightleftarrows CdO + CO_2$ umkehrbar ist.

---

[1]) Theoretische Chemie, S. 798; C. A. Cohn, Studien über die Dissoziation des Calciumkarbonats. Dissertation Freiburg (1910), S. 31.

5. Die Vereinigung des Cadmiumoxyds mit Kohlendioxyd verläuft in der Nähe der Gleichgewichtstemperatur annähernd 50 mal langsamer, als die Dissoziation des Karbonats.

6. Die Dissoziationsspannungen des Cadmiumkarbonats lassen sich durch die empirische Formel

$$\log p = -12{\cdot}44 + 0{\cdot}02439\,T$$

ausdrücken.

7. Die Formeln von van't Hoff und von Nernst wurden auf die am Cadmiumkarbonat erhaltenen Resultate angewandt.

Riga, Physikalisch-chemisches Laboratorium der Universität Lettlands,
22. Februar 1924.

Zur Hydrolysegeschwindigkeit der Acetale und Ketale.

Von

Anton Skrabal und Karl H. Mirtl.

(Eingegangen am 4. 4. 24.)

Experimenteller Teil.

Die Nomenklatur der von uns in bezug auf ihre Hydrolysegeschwindigkeit untersuchten Körper ist in der Literatur keine einheitliche und widerspruchsfreie. Wir wollen hier unter Acetalen die Derivate der Orthoaldehyde, unter Ketalen die Derivate der Orthoketone verstehen. Die einzelnen Glieder sollen nach ihrer Stammsubstanz benannt werden: Formale die Acetale des Formaldehyds, Acetale im engeren Sinne die Acetale des Acetaldehyds, Acetonale die Ketale des Acetons usw. Die genannten Stoffe sind zugleich Derivate der einfachsten Bigeminole, des primären Bigeminols $CH_2(OH)_2$, des sekundären Bigeminols $CH_3CH(OH)_2$ und des tertiären Bigeminols $(CH_3)_2C(OH)_2$.

Von den Alkylacetalen wurden in bezug auf ihre Hydrolyse bisher nur die Formale näher untersucht. Die Hydrolysegeschwindigkeit des Acetals $CH_3CH(OC_2H_5)_2$ ist nur der Grössenordnung nach sichergestellt[1]). Die Ketale sind selbst in präparativer Hinsicht noch wenig bearbeitet. Vor kurzem hat W. W. Ewlampiew[2]) eine Anzahl von Äthylketalen der gesättigten Reihe dargestellt und L. N. Parfentiew[3]) hat ihre Hydrolysegeschwindigkeit nach dem

[1]) A. Skrabal und A. Schiffrer, Zeitschr. f. physik. Chemie **99**, 290 (1921). In dieser Arbeit ist auf S. 302 ein Druckfehler stehen geblieben, indem es im 19. Versuch statt 0·5 *HCl* richtig 0·05 *HCl* heissen soll.

[2]) Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **54**, 462 (1922).

[3]) Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **54**, 455 (1922).

Prinzip der adiabatischen Kinetik gemessen. Aus seinen Untersuchungen ist zu entnehmen, dass die Hydrolyse der Ketale nur unter dem Einfluss von Säuren messbar vor sich geht, dass sie also den Charakter einer saueren Verseifung besitzt, dass sie mit grosser Geschwindigkeit verläuft und dass das Ketal des Acetons rascher hydrolysiert als die Ketale seiner Homologen. Ordnung der Reaktion und Geschwindigkeitskonstanten sind aus seinen Messungen nicht zu entnehmen.

Im Zusammenhang mit unseren Untersuchungen über die Hydrolyse der verschiedenen Stoffklassen mit Äthersauerstoffatom haben wir uns die Aufgabe gestellt, die Kinetik der Hydrolyse des Äthylacetals $CH_3CH(OC_2H_5)_2$ und des Äthylacetonals $(CH_3)_2C(OC_2H_5)_2$ genauer zu erforschen.

Was die Reaktion des nach der Reaktionsgleichung

$$CH_3CH(OC_2H_5)_2 + H_2O = CH_3 . CHO + 2\,C_2H_5OH$$

hydrolysierenden Acetals anlangt, so bereitete ihre Messung anfangs grosse Schwierigkeiten. Sie sind darauf zurückzuführen, dass der Fortschritt der Reaktion an der Zunahme des Aldehyds gemessen werden musste, letzterer aber nicht nur sehr flüchtig, sondern auch durch grosse Reaktionsfähigkeit gekennzeichnet ist. Indem er je nach den Versuchsbedingungen (Konzentration, Temperatur, Medium, Azidität) mehr oder weniger rasch zu Metaldehyd, Aldol, Crotonaldehyd und Aldehydharz reagiert und sich dadurch ebenso wie durch Verflüchtigung der Messung entzieht, ist die Analyse des Reaktionsgemisches eine unzuverlässige und ungenaue. Wir umgehen die Anführung aller unserer zahlreichen Misserfolge und Fehlversuche und beschreiben gleich die Versuchsanordnung und das Verfahren, das zum Ziele führte und die Messung der Reaktion zu einer einfachen Sache machte.

Das Analysenverfahren wurde von G. Lomme[1]) und fast gleichzeitig von A. Seyewetz und Gibello[2]) zunächst zur Bestimmung von Formaldehyd ersonnen und alsbald von Seyewetz und Bardin[3]) unter gewissen, Crotonisierung und andere Nebenvorgänge ausschliessenden Bedingungen auch auf die Bestimmung von Acetaldehyd ausgedehnt. Es fusst darauf, dass Aldehyd — in der folgenden Reaktionsgleichung mit A bezeichnet — mit Natriumsulfit zur Bisulfitverbindung reagiert:

$$A + Na_2SO_3 + H_2O \rightleftarrows (A . NaHSO_3) + NaOH,$$

während Acetal unberührt bleibt, worauf das $NaOH$ als ein Mass für die Menge des Aldehyds mit Säure titriert wird.

Die theoretischen Grundlagen dieser Methode lassen sich dank der bekannten Untersuchungen von W. Kerp[4]) über das Gleichgewicht der Aldehydbisulfitverbindungen und einer Arbeit von V. Rothmund[5]) über dasselbe Thema übersehen. Aus dem von Kerp gemessenen Gleichgewicht

[1]) Chem.-Ztg. **27**, 896 (1903).
[2]) Bull. Soc. Chim. [3] **31**, 691 (1904).
[3]) Bull. Soc. Chim. [3] **33**, 1000 (1905); Compt. rend. **141**, 259 (1905).
[4]) Arbeiten a. d. kais. Gesundheitsamte **21**, 180, 372 (1904).
[5]) Monatsh. f. Chemie **26**, 1545 (1905).

$$\frac{[A][HSO_3']}{[A.HSO_3']} = k$$

folgt

$$\frac{[A][SO_3'']}{[A.HSO_3'][OH']} = \frac{k k_2}{w} = K$$

wo $w = 10^{-14}$ (25°) das Ionenprodukt des Wassers und k_2 die zweite Dissoziationskonstante der schwefligen Säure ist. Letztere ist nach J. M. Kolthoff[1]) von der Grössenordnung $k_2 = 10^{-7}$ und für Acetaldehyd ist nach Kerp $k = 2{\cdot}3 \cdot 10^{-6}$, woraus sich $K = 23$ ergibt.

Wenn die Bestimmung des Aldehyds eine quantitative sein soll, so muss das Verhältnis

$$V = \frac{[A]}{[A.HSO_3']} = 23\frac{[OH']}{[SO_3'']}$$

einen gegen 1 verschwindend kleinen Wert besitzen. Der Wert von V ist aber abhängig von den Konzentrationen $[OH']$ und $[SO_3'']$ in der „austitrierten" Lösung. In dieser befindet sich Sulfit, dessen Konzentrationen wir möglichst gross wählen. mussten, z. B. $[SO_3''] = 0{\cdot}23$. Ein geeigneter Titrierexponent[2]) wäre dann 10. Wählen wir diesen, so wird $[OH'] = 10^{-4}$ und $V = 0{\cdot}01$, also eben noch genügend klein.

Ein so grosser Titrierexponent ist aber bei einer einfachen Titration mit Phenolphthalein als Indikator, d. h. ohne Titrierung gegen eine Vergleichsfärbung, nicht anwendbar und in der Tat ist bei der Titration von H_2SO_3 als zweibasische Säure mit Phenolphthalein kein genügend scharfer Umschlag wahrzunehmen. Es wäre also gegen eine Standardfärbung zu titrieren gewesen.

Nun sind aber in der Literatur zwei einfache Methoden der Titration von H_2SO_3 als zweibasische Säure beschrieben. Die eine Methode ist von Kolthoff[3]) und beruht auf Fällung des Sulfits als $BaSO_3$ durch Titration bei Gegenwart von Baryumsalz. Diese Methode ist hier nicht anwendbar, was sich ohne weiteres aus unserer Gleichung ergibt. Durch die Gegenwart von $Ba^{\cdot\cdot}$ wird $[SO_3'']$ so verringert, dass das Verhältnis V sehr gross wird, d. h. es wird auch das Bisulfit der Bisulfitaldehydverbindung mittitriert. In der Tat konnten wir uns durch den Versuch von dem quantitativen Verlauf der Reaktion:

$$(A.HSO_3') + Ba^{\cdot\cdot} + OH' = A + BaSO_3 + H_2O$$

überzeugen.

Die andere Methode fusst auf Anwendung von Rosolsäure[4]), welchen Indikator G. Doby[5]) auch für die Zwecke der Aldehydbestimmung vorgeschlagen hat. Dieses Verfahren, das wir schliesslich heranzogen, als wir uns von seiner ausgezeichneten Eignung durch den Versuch überzeugt hatten, ist theoretisch noch nicht ganz geklärt. Als azidimetrischer Indikator kann Rosolsäure mit ihrem Umschlagsintervall[6]) von 6·9 bis 8·0 nicht fungieren, dazu liegt dieses Intervall all zu sehr gegen die sauere Seite. Vielmehr ist wahrscheinlich, dass Rosolsäure gegen Na_2SO_3 stabil, aber bereits durch geringe Mengen $NaHSO_3$ zu Leukorosolsäure reduziert wird.

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **109**, 69 (1920).

[2]) N. Bjerrum, Theorie der Titrierungen, Sammlung chem. Vorträge **21**, 1 (1914).

[3]) Loc. cit.

[4]) H. Beckurts und O. Lüning, Massanalyse (Braunschweig 1913), S. 163.

[5]) Zeitschr. f. angew. Chemie **20**, 355 (1907); siehe auch G. Lockemann und F. Croner, Zeitschr. f. analyt. Chemie **54**, 11 (1915).

[6]) Nach S. P. L. Sörensen.

Wir lassen nunmehr die Messungen, die bei 25° gemacht wurden, folgen. Am Kopf der Versuche befindet sich die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches in Grammformelgewichten pro Liter. Die Zeitdifferenz $t_2 - t_1$ ist in Minuten angegeben. Zur Analyse wurden 20 ccm mit 20 ccm einer Na_2SO_3-Lösung versetzt, die pro Liter ungefähr molar war und vorher mit 0·1 norm. *HCl* gegen Rosolsäure „neutral" gemacht wurde. Durch die Zugabe von Na_2SO_3 verläuft die Bildung der Bisulfitverbindung, die Reaktion wird dadurch alkalisch und somit die Hydrolyse des noch vorhandenen Acetals gebremst, das reagierende System also fixiert. Der Verbrauch in ccm 0·1 norm. *HCl* bei der folgenden Titration findet sich unter V. Aus ihm ergibt sich der Titer T in Äquivalenten pro Liter. Das T um die Menge der Katalysatorsäure vermehrt liefert die Umsatzvariable x. Das k' ist der aus der laufenden Acetalkonzentration $a - x$ mit Briggschen Logarithmen berechnete Koeffizient erster Ordnung. Das verwendete Acetal war ein Kahlbaumsches Präparat.

1. Versuch.

$0{\cdot}2248\ CH_3CH(OC_2H_5)_2 + 0{\cdot}0005\ HCl.$

$t_2 - t_1$	V	T	x	$a - x$	$10^2 \cdot k'$
—	11·7	0·0585	0·0590	0·1658	—
3	14·7	0·0735	0·0740	0·1508	1·38
5	18·7	0·0935	0·0940	0·1308	1·23
6	22·9	0·1145	0·1150	0·1098	1·26
7	27·0	0·1350	0·1355	0·0893	1·28
10	30·5	0·1525	0·1530	0·0718	0·95
10	33·8	0·1690	0·1695	0·0543	1·21
				Mittel:	1·22

Die Konstanz von k' erweist die erste Ordnung der Reaktion in bezug auf Acetal. In der zweiten Hälfte der Reaktion fallen die Konstanten, was auf die Verflüchtigung von Aldehyd zurückzuführen ist. In der ersten Hälfte fällt diese nicht merklich ins Gewicht, einerseits weil die Reaktion rasch geht, andererseits weil noch wenig Aldehyd, dafür aber noch reichlich Acetal da ist, in welch letzterem der Aldehyd augenscheinlich einen geringen Dampfdruck besitzt.

Die austitrierten Lösungen röteten nicht nach, was der Fall sein müsste, wenn Acetal in Lösungen von Na_2SO_3 verseifen würde. Damit ist gesagt, dass das Acetal in merklichem Ausmasse weder einer alkalischen Verseifung noch einer Wasserverseifung unterliegt.

Um die Hydrolyse als saure Verseifung sicherzustellen, wurde der gleiche Versuch mit der doppelten Menge Katalysatorsäure, also mit 0·001 *HCl*, wiederholt. Das gefundene k' war nunmehr in der Tat doppelt so gross wie in Versuch 1. Wir haben somit für die Konstante der saueren Verseifung des Diäthylacetals den Wert:

$$k_s = \frac{1{\cdot}22 \cdot 10^{-2} \cdot 2{\cdot}3}{5 \cdot 10^{-4}} = 56,$$

in ausgezeichneter Übereinstimmung mit dem seinerzeitigen Werte, der nur auf grössenordnungsmässige Richtigkeit Anspruch erhob.

Dass tatsächlich nur die Wasserstoffionkonzentration für die Geschwindigkeit der Hydrolyse bestimmend ist, zeigt folgender Versuch in einer Essigsäure-Acetatlösung.

2. Versuch.

$0{\cdot}1658\, CH_3CH(OC_2H_5)_2 + 0{\cdot}01\, C_2H_4O_2 + 0{\cdot}01\, NaC_2H_3O_2$.

$t_2 - t_1$	V	T	x	$a - x$	$10^4 \cdot k'$
—	6·8	0·0340	0·0440	0·1218	—
20	7·5	0·0375	0·0475	0·1183	6·3
60	9·5	0·0475	0·0575	0·1083	6·4
55	11·1	0·0555	0·0650	0·1008	5·7
135	14·7	0·0735	0·0835	0·0823	6·5
230	19·5	0·0975	0·1075	0·0583	6·5
				Mittel:	6·3

Die Wiederholung des Versuches mit der zehnfachen Menge an Natriumacetat ergab, wie zu erwarten war, ein zehnmal so kleines k'. Die Natur der Hydrolyse als eine saure Verseifung ist damit ganz sichergestellt.

Aus dem Essigsäure-Acetatversuch folgt für die Konstante der saueren Verseifung:

$$k_s = \frac{6{\cdot}3 \cdot 10^{-4} \cdot 2{\cdot}3}{1{\cdot}8 \cdot 10^{-5}} = 80.$$

Die Übereinstimmung zwischen diesem und dem obigen k_s ist eine genügende, wenn man erwägt, dass in den beiden Versuchsreihen $[H^{\cdot}]$ bis zu drei Zehnerpotenzen auseinanderliegt.

Indem wir den *HCl*-Versuchen als den einfacheren ein etwas grösseres Gewicht zulegen, wollen wir als Generalmittel den zugleich abgerundeten Wert hinstellen:

$$\boldsymbol{k_s = 60} \qquad (25°).$$

Das Diäthylacetonal $(CH_3)_2C(OC_2H_5)_2$ wurde nach den Angaben von L. Claisen[1]) dargestellt. Die Messung seiner Hydrolyse bereitete keine Schwierigkeiten. Das gebildete Aceton wurde jodometrisch bestimmt[2]). 10 ccm des Reaktionsgemisches wurden mit 2 ccm einer 33%igen Natronlauge fixiert, das Aceton mit 0·1 norm. Jodlösung in Jodoform übergeführt, und der Überschuss an Jod nach dem Ansäuern mit 0·1 norm. Thiosulfat zurückgemessen. Aus der Differenz Δ in ccm 0·1 norm. Lösung berechnet sich die Konzentration x des Acetons. Durch die gleichzeitige Anwesenheit von Alkohol wird dieses Analysenverfahren in seiner Zuverlässigkeit nicht wesentlich gestört[3]). Um der etwaigen Unreinheit des Präparats Rechnung zu tragen, wurde die Anfangskonzentration des Ketals aus der Menge des Acetons nach dem vollständigen Ablauf der Reaktion ermittelt. Weil eine rasche Reaktion der Hydrolyse vorauszusehen war, wurde in einer Lösung gearbeitet, deren $[H^+]$ durch Primär-Sekundärphosphat geregelt war.

3. Versuch[4]).

$0{\cdot}08455\,(CH_3)_2C(OC_2H_5)_2 + 0{\cdot}01\,KH_2PO_4 + 0{\cdot}01\,Na_2HPO_4$.

$t_2 - t_1$	Δ	x	$a - x$	$10^2 \cdot k'$
—	6·58	0·01097	0·07358	—
6	13·34	0·02223	0·06232	1·2
7	20·41	0·03401	0·05054	1·3
17	32·74	0·05457	0·02998	1·3
10	37·67	0·06278	0·02177	1·4
10	41·31	0·06885	0·01570	1·4
10	43·97	0·07328	0·01127	1·4
∞	50·73	0·08455	0	—
				Mittel: 1·3

Nimmt man für die zweite Dissoziationskonstante der Phosphorsäure den Wert $2{\cdot}0 \cdot 10^{-7}$, so ergibt sich für die Konstante der saueren Verseifung des Diäthylacetonals:

$$k_s = \frac{1{\cdot}3 \cdot 10^{-2} \cdot 2{\cdot}3}{2{\cdot}0 \cdot 10^{-7}} = 1{\cdot}5 \cdot 10^5.$$

Die Wiederholung des Versuches unter anderen Verhältnissen der Puffersalze ergaben auf $[H^+] = 1$ bezogen den gleichen Wert von

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **47**, 3171 (1914).

[2]) Vgl. z. B. E. Hägglund, Zeitschr. f. analyt. Chemie **53**, 433 (1914).

[3]) E. Abderhalden, Handb. d. biochem. Arbeitsmethoden III, 2 (1910), S. 914.

[4]) Die Messungen am Acetal wurden von A. S., die am Ketal von K. M. gemacht.

k_s, womit die Natur der Hydrolyse als eine sauere Verseifung erwiesen ist. Wir haben also für k_s den Mittelwert:

$$k_s = 1{\cdot}5 \cdot 10^5.$$

Die Ketale hydrolysieren demnach mit einer sehr viel grösseren Geschwindigkeit als die Acetale. Weniger rasch als das Acetonal hydrolysieren nach Parfentiew seine Homologen

$$(CH_3)(C_2H_5)C(OC_2H_5)_2 \quad \text{und} \quad (CH_3)(C_4H_9)C(OC_2H_5)_2.$$

Theoretische Bemerkungen[1].

Übersieht man nunmehr die sauere Hydrolyse der Äthyläther der einfachsten drei Bigeminole, so zeigt sich, dass deren Geschwindigkeit in nachfolgender Anordnung ausserordentlich stark zunimmt:

$CH_2(OC_2H_5)_2$	0·00936
$CH_3CH(OC_2H_5)_2$	60
$(CH_3)_2C(OC_2H_5)_2$	150000

Vom primären Bigeminol über das sekundäre zum tertiären steigt die Hydrolysegeschwindigkeit um rund 7 Zehnerpotenzen. Diese Zunahme steht im Einklang mit den allgemeinen Regeln der Ätherverseifung[2] und konnte auf Grund derselben vorausgesagt werden[3]. Die diesbezügliche Regel lautet dahin, dass die Hydrolyse der Äther um so rascher erfolgt, je höher „carbiert" die den Äthersauerstoff tragenden Kohlenstoffatome sind.

Demhingegen nimmt die Verseifungsgeschwindigkeit (sauere wie alkalische) der Ester mit der Carbierung des die reagierenden Carbäthoxylgruppen tragenden Kohlenstoffatome ab, was an dem Beispiel der alkylierten Malonester dargetan sei[4]. Der Pfeil weist die Richtung stark wachsender Geschwindigkeit:

$$CH_2(COOC_2H_5)_2 \uparrow$$
$$CH_3CH(COOC_2H_5)_2 \uparrow$$
$$(CH_3)_2C(COOC_2H_5)_2 \uparrow$$

Als ein Beispiel eines im Alkyl karbierten Esters seien die beiden

[1] Von A. Skrabal.

[2] A. Skrabal und O. Ringer, Monatsh. f. Chemie **42**, 9 insbes. 35 (1921).

[3] A. Skrabal und A. Schiffrer, loc. cit., insbes. S. 308.

[4] A. Skrabal und E. Singer, Monatsh. f. Chemie **41**, 339 (1920). Hier auch weitere Literatur.

(sauere und alkalische) Verseifungsgeschwindigkeiten der Essigsäureester der Bigeminole angeführt:

	k_s	k_a
$CH_2(OCOCH_3)_2$	0·00805	952 ↑
$CH_3CH(OCOCH_3)_2$	0·00650	96 ↓

Dieses verschiedentliche Verhalten der Äther einerseits, der Ester andererseits findet sich bei den orthosubstituierten Äthern und Carbonsäureestern der aromatischen Reihe wieder. So wird nach R. Wegscheider[1]) bei der Verseifung des Hemipinsäureneutralesters das „geschütztere" (stärker carbierte) Carbmethoxyl langsamer, bei der sauren Hydrolyse der Hemipinsäure das geschütztere Methoxyl rascher verseift als das andere.

Mit Wegscheider und im Gegensatz zu V. Meyer lässt sich daher feststellen, dass man mit sterischen Betrachtungen allein nicht weiter kommt. Eine Verminderung der Reaktionsfähigkeit durch Raumerfüllung um die reaktionsfähige Gruppe lässt sich mit der schützenden (klemmenden) Wirkung ebenso erklären, wie eine Erhöhung der Reaktionsfähigkeit durch die spannende Wirkung der Raumerfüllung.

Wenn ich im folgenden durch die kurze Anführung von Gesichtspunkten zur vielumstrittenen Frage der sterischen Beeinflussung [C. A. Bischoff, V. Meyer, J. J. Sudborough, R. Wegscheider, Edv. Hjelt[2])] Stellung nehme, so geschieht dies in der Absicht, weiteren Experimentaluntersuchungen eine Arbeitshypothese zu geben, und im vollen Bewusstsein, damit auf der einen Seite manches zu sagen, was andere vor mir mit anderen Worten oder in anderer Form auch schon gesagt haben, auf der anderen einiges neues anzuführen, was unbewiesen, zweifelhaft und noch unklar ist.

1. Die Beeinflussung einer Reaktion kann eine kinetische, geschwindigkeitsverändernde, oder eine statische, auf das schliesslich sich einstellende Gleichgewicht bezug habende, sein. Insoweit dieses Gleichgewicht ein dynamisches ist, sich als das Ergebnis zweier gegenläufiger Reaktionen erweist, vermag man aus kinetischen Beeinflussungen die statische zu berechnen. Hier soll nur von kinetischen Beeinflussungen die Rede sein.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **28**, 1468 (1895).

[2]) Vgl. hierüber den kritischen Bericht von G. Bredig in Zeitschr. f. physik. Chemie **21**, 149 (1896) und die Bemerkung hierzu von R. Wegscheider auf S. 302. Siehe ferner u. a. auch M. A. Rosanoff und W. L. Prager, Zeitschr. f. physik. Chemie **66**, 275 (1909).

2. Die Beeinflussung chemischer Reaktionen durch sterische Momente ist feststehend. Ebenso feststehend ist aber auch, dass sterische Momente nur eine mitbestimmende Rolle, und nicht etwa die alleinige Rolle spielen.

3. Wir stellen die Reaktionsgeschwindigkeit R in Anlehnung an das Ohmsche Gesetz als den Quotienten aus der „kinetischen Tendenz“ T und dem „kinetischen Widerstand“ W dar:

$$R = \frac{T}{W}.$$

Beide Begriffe sind vorläufig noch ganz problematisch. Zum Unterschied von ähnlichen Darstellungen [1]) wollen wir in T nicht die „chemische Kraft“, die sich aus der freien Energie berechnet, sondern eine kinetische Grösse sehen, die, fern vom Gleichgewichte, der chemischen Kraft symbat (nicht proportional) ist.

4. Die kinetische Tendenz einer in der „Bruttogleichung“ ihre Beschreibung findenden Reaktion ist mit den Reaktionsbedingungen, der kinetische Widerstand mit dem (meist unbekannten) Reaktionsweg oder Reaktionsmechanismus gegeben.

5. Bei der hydrolytischen Reaktion der Stoffe mit Äthersauerstoffatom lässt die Raumerfüllung um die reaktionsfähige Gruppe sowohl eine Vergrösserung von T, als auch eine Vergrösserung von W voraussehen. Überwiegt der Einfluss von T, so liegt sterische Beschleunigung, überwiegt der Einfluss von W, so liegt sterische Verzögerung vor. Ersterer Fall ist bei den Bigeminoläthern, letzterer bei den Malonestern und Bigeminolacetaten verwirklicht.

6. Die Vergrösserung von W durch die Raumerfüllung wird sich namentlich dann geltend machen, wenn der der Abspaltung der reagierenden Gruppe vorausgehende primäre Vorgang in der Addition des verseifenden Agens an die verseifende Molekel unter Bildung eines raumfordernden Zwischenproduktes besteht. Ist der Raumbedarf des letzteren ein geringer, oder besteht die Reaktion gar nur in einem einfachen Austausch der verseifenden Gruppe gegen Wasserstoff, so wird auch die Vergrösserung von W eine geringere sein.

Diese Vorstellungen entsprechen den Annahmen, die R. Wegscheider [2]) hinsichtlich des Mechanismus der Verseifung der Ester einerseits, der Äther andererseits gemacht hat.

---

[1]) W. Nernst, Theoretische Chemie, 8. bis 10. Aufl. (Stuttgart 1921), S. 754.

[2]) Monatsh. f. Chemie **16**, 75 insbes. 137 und 148 (1895); Ber. d. d. chem. Ges. **28**, 1468 (1895).

7. Verläuft die Bruttoreaktion nach dem kinetischen Schema einer Nebenwirkung, so liegen mehrere, gleichzeitig begangene Reaktionswege oder Reaktionsbahnen vor. Jeder der Bahnen entspricht ein eigener Widerstand. Die allgemeine Gleichung für die Reaktionsgeschwindigkeit der Hydrolyse lautet daher

$$R = \frac{T}{W_a} + \frac{T}{W_s} + \frac{T}{W_w}$$

wo die drei aufeinander folgenden Glieder die Geschwindigkeit der alkalischen Verseifung, der saueren Verseifung und der Wasserverseifung vorstellen.

8. Durch Einführung raumerfüllender Gruppen in die verseifende Molekel werden die Zähler der drei Brüche identisch erhöht, nicht aber die Nenner. Die Folge davon ist die Verschiebung der Verhältnisse der drei Konstanten k_a, k_s, k_w der alkalischen, der saueren und der Wasserverseifung zueinander. Es ist anzunehmen, dass das W der einfachsten Reaktion, und das ist zweifellos die unkatalysierte Reaktion der Wasserverseifung, von der Raumerfüllung am wenigsten betroffen wird, so dass k_w im Verhältnis zu k_a und k_s gewinnt. In der Tat haben neuere Messungen [1]) ergeben, dass die unmessbar langsame Wasserverseifung beim Übergang von $CH(OC_2H_5)_3$ zu $CH_3C(OC_2H_5)_3$ und von $CH_2(OC_2H_5)(OCOCH_3)$ zu $CH_3CH(OC_2H_5)(OCOCH_3)$ in messbarem Ausmasse in Erscheinung tritt.

9. Eine Erhöhung der kinetischen Tendenz hydrolytischer Reaktionen scheint ganz allgemein zur Wasserverseifung zu führen, worauf ich bereits einmal [2]) verwiesen habe. Das ist ganz selbstverständlich. Je grösser die Tendenz eines Vorganges, um so eher ist der nächste, unmittelbare Weg auch der kürzeste und rascheste. Mit steigender Temperatur verringert sich nicht nur der Widerstand, sondern es wächst auch die kinetische Tendenz und daher verlaufen alle Reaktionen bei entsprechend hoher Temperatur unkatalysiert.

10. Wie durch Raumerfüllung kann auch durch Ringschluss eine Spannung und damit eine Erhöhung der kinetischen Tendenz hervorgerufen werden, wobei diese Spannung in bekannter Weise von der Zahl und der Natur der Ringglieder abhängig ist. Wir können daher unsere Betrachtungen auch auf die zyklischen Äther, Ester und Anhydride ausdehnen. In Übereinstimmung mit ihnen steht die

[1]) Die Arbeiten erscheinen ungefähr gleichzeitig.

[2]) Monatsh. f. Chemie **43**, 493 (1922).

Wahrnehmung, dass zyklische Ester mit geringer Spannung (γ- und δ-Laktone) nur unter dem Einfluss von Wasserstoffion und Hydroxylion mit merklicher Geschwindigkeit verseifen, während solche mit stärkerer Spannung (Laktide und namentlich β-Laktone) durch eine merkbare Wasserverseifung gekennzeichnet sind [1]).

Zusammenfassung.

Es wurde die Hydrolysegeschwindigkeit des Äthylacetals des Acetaldehyds und des Äthylketals des Acetons bei 25° gemessen. Die Reaktionsgeschwindigkeit erwies sich als der Wasserstoffionkonzentration proportional. Die auf $[H^{\cdot}] = 1$ bezogenen Geschwindigkeitskonstanten (Minute als Zeiteinheit) sind 60 bzw. $1{\cdot}5 \cdot 10^5$.

Im Anschluss an diese Experimentalergebnisse wurde die vielbesprochene Frage der sterischen Beeinflussung hydrolytischer Reaktionen einer neuerlichen Erörterung unterzogen.

[1]) Literatur bei O. Ringer und A. Skrabal, Monatsh. f. Chem. **43**, 507 (1922).

Graz, Chemisches Institut der Universität.

Über die Hydrolysegeschwindigkeit der Mischacetale.

Von

Anton Skrabal, Erich Brunner und Hieronymus Airoldi.

(Eingegangen am 4. 4. 24.)

Experimenteller Teil.

Unter den Mischacetalen verstehen wir Derivate der Orthoaldehyde $RCH(OH)_2$, in denen die Wasserstoffatome der Hydroxylgruppen durch verschiedene Gruppen (Alkyle oder Acyle) ersetzt sind. Bei unseren Untersuchungen handelt es sich um die Hydrolysegeschwindigkeit der Mischacetale und ihren Beziehungen zur Hydrolysegeschwindigkeit der entsprechenden Reinacetale.

In Fortführung einer früheren Arbeit [1]) über das Methoxymethanolacetat haben wir zunächst das analoge Äthoxymethanolacetat, Formaldehydäthylacetat oder Äthoxymethylacetat

$$CH_3CH_2 . O . CH_2 . O . COCH_3$$

untersucht.

Das Präparat wurde nach A. de Gaspari [2]) dargestellt. Die verwendete Fraktion zeigte den von M. H. Palomaa [3]) beobachteten Siedepunkt. Das leicht zersetzliche Präparat wurde sofort verwendet.

Die folgende Messung (Versuch 1) gilt der Hydrolyse des Mischacetals in sauerer Lösung.

Am Kopf des Versuchs ist die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches in Molen pro Liter angegeben. Es bedeuten ferner $(t_2 - t_1)$ die Zeitdifferenz in Minuten, T der „Titer" der reagierenden Lösung, $(a - x)$ die aus letzterem berechnete laufende Konzentration des Acetals

---

[1]) A. Skrabal und M. Belavić, Zeitschr. f. physik. Chemie **103**, 451 (1923).

[2]) Gazetta Chimica italiana **27** II, 297 (1897).

[3]) Ann. Acad. Scient. Fennicae, Ser. A, Tom. IV, Nr. 2 (1913).

1. Versuch.

0·1424 $C_2H_5OCH_2OCOCH_3$ + 0·05 HCl.

$t_2 - t_1$	T	$a - x$	$10^2 \cdot k'$
—	0·0737	0·1187	—
10	0·1017	0·0907	1·17
10	0·1234	0·0690	1·18
10	0·1404	0·0520	1·22
15	0·1581	0·0343	1·20
20	0·1726	0·0198	1·19
25	0·1924	0·0100	1·18
		Mittel:	1·19

und k' die mit Brigg schen Logarithmen berechnete Konstante erster Ordnung. Die Titration erfolgte mit Zehntelbaryt und Phenolphthalein als Indikator. Aus dem Grenzwert von T für die Zeit Unendlich wurde das a ermittelt. Die Versuchstemperatur war 25°.

Die Wiederholung des Versuchs ergab $k' = 1{\cdot}08 \cdot 10^{-2}$. Nimmt man aus beiden Werten das Mittel, rechnet man auf natürliche Logarithmen um und bezieht auf Normalsalzsäure, so folgt für die Konstante k_s der saueren Verseifung oder Hydrolyse des Formaldehydäthylacetats

$$k_s = 0{\cdot}520$$

in identischer Übereinstimmung mit dem von Palomaa gefundenen Werte.

Die alkalische Verseifung des Mischacetals wurde wie seinerzeit beim Formaldehydmethylacetat sowohl mit Soda wie mit mit Borax durchgeführt.

2. Versuch.

0·10096 $C_2H_5OCH_2OCOCH_3$ + 0·10096 Na_2CO_3.

$t_2 - t_1$	$a - x$	$10^2 \cdot k$
—	0·08356	—
7	0·07542	0·395
10	0·06684	0·511
15	0·05840	0·554
25	0·04910	0·619
35	0·04052	0·694
55	0·03150	0·838
85	0·02362	0·918
120	0·01720	1·060

Unter der Annahme der Proportionalität zwischen Geschwindigkeit und Hydroxylionkonzentration sollte

$$k = \frac{1}{t_2 - t_1}\left[(a+c)\left(\frac{1}{a-x_2} - \frac{1}{a-x_1}\right) - \ln\frac{a-x_1}{a-x_2}\right],$$

wo im gegebenen Falle $c = 0$ ist, konstant sein. Abermals zeigt aber k einen Anstieg mit fortschreitender Reaktion. Die Werte von k sind beim Äthylprodukt fast gleich — eher etwas kleiner — als die korrespondierenden Werte von k beim Methylprodukt.

In der weniger alkalischen Boraxlösung ist die Konstanz der Koeffizienten eine merklich bessere.

3. Versuch.

0·09964 $C_2H_5OCH_2OCOCH_3$ + 0·09964 $NaBO_2$ + 0·09964 HBO_2.

$t_2 - t_1$	$a - x$	$10^3 \cdot k$
—	0·09436	—
210	0·08170	0·88
300	0·06828	1·00
900	0·04500	1·21
500	0·03703	(1·51)
900	0·02680	(1·99)
	Mittel:	1·03

Die Wiederholung des Versuchs ergab das gleiche Bild. Berechnet man das Mittel von k aus den Werten der ersten Hälfte der Reaktion, wo Dosierungsfehler sowie die aus der etwaigen Verunreinigung des Präparates fliessenden Fehler weniger ins Gewicht fallen, und bezieht man die Konstante auf $[OH'] = 1$, so ergibt sich für den Koeffizienten der alkalischen Verseifung des Formaldehydäthylacetats

$$k_a = 59.$$

M. H. Palomaa[1]) hat die Mischacetale bei 15° mit Natronlauge verseift. Die Anfangskonzentration an $NaOH$ war 0·012, die an Acetal 0·01. Weil die Reaktion sehr rasch ging, hat er mit HCl fixiert und den Überschuss an Säure mit Lauge zurückgemessen. Die von ihm gefundenen Konstanten sind $k_a = 15{\cdot}6$ für das Formaldehydmethylacetat und $k_a = 13{\cdot}1$ für das Formaldehydäthylacetat. Die Konstanz der Koeffizienten ist eine ziemlich gute, was auf die Art ihrer Berechnung zurückzuführen ist. Er benutzt nämlich die von „Anfang an integrierte Formel". Rechnet man seine Messungen um, indem man, wie bei unseren Versuchen, von „Intervall zu Intervall" integriert, so zeigen auch seine Koeffizienten einen Anstieg, gegen Ende der Reaktion einen Abfall.

Indem die Alkylacylacetale gleich den Diacylacetalen sowohl durch Säuren wie durch Basen verseift werden, haben sie „Esternatur". Die Dialkylacetale werden nur durch Säuren hydrolysiert, sind also „Äther".

[1]) Ann. Acad. Scient. Fennicae, Ser. A, Tom. V, Nr. 4 (1914).

Um eine Vorstellung über die Grössenordnung der Verseifungsgeschwindigkeit der Alkylacetale durch Basen zu gewinnen, haben wir Diäthylformal $CH_2(OC_2H_5)_2$ mit Natronlauge zur Reaktion gebracht und den Titer der letzteren von Zeit zu Zeit ermittelt. Die Lauge war 0·4 norm. und zeigte nach drei Monaten keine merkliche Titeränderung. Würde Acetal verseift worden sein, so müsste der gebildete Formaldehyd mit überragender Geschwindigkeit nach der Cannizzaroschen Reaktion in Methylalkohol und Ameisensäure übergegangen sein und die Verseifung des Acetals hätte sich durch eine Titerabnahme erkennen geben müssen. Nimmt man für die Titration des Alkalis eine Genauigkeit von nur 1% an, so berechnen sich obere Grenzen. Sie sind für die Konstante einer etwaigen alkalischen Verseifung:

$$k_a \leqq 1{\cdot}1 \cdot 10^{-7}$$

und für die einer etwaigen Wasserverseifung

$$k_w \leqq 4{\cdot}7 \cdot 10^{-8}.$$

Die Geschwindigkeiten, mit welchen Äthylformal durch Hydroxylion bzw. durch Wasser allein hydrolysiert wird, sind demgemäss von verschwindend kleiner Grössenordnung. Die Dialkylformale werden nur unter dem katalytischen Einfluss vor Wasserstoffion messbar verseift.

Als ein weiteres Mischacetal wurde dann von uns das Methyläthylformal untersucht. Letzteres wurde sowohl aus dem Monochlormethyläther CH_3OCH_2Cl durch Umsetzung mit Natriumäthylat, wie aus dem Monochlormethyläthyläther $CH_3CH_2OCH_2Cl$ durch Umsetzung mit Natriummethylat dargestellt. Beide Präparate erwiesen sich als identisch, sowohl hinsichtlich ihrer physikalischen Konstanten, wie hinsichtlich ihrer Hydrolysegeschwindigkeit. Zu ihrer Bereitung wurde nach der Umsetzung des Chloräthers mit Alkoholat vom Natriumchlorid filtriert, vom Alkohol durch Chlorcalcium befreit und das Mischacetal durch Fraktionierung gereinigt. Es wurden die zwischen 66° und 68° übergehenden Anteile verwendet. Kochpunkt nach der Literatur 67°[1]).

Zur Messung der Geschwindigkeit der saueren Verseifung wurden 20 ccm des Reaktionsgemisches dem im Thermostaten befindlichen Kolben entnommen, die Reaktion durch einen gemessenen Überschuss an 0·1 norm. $NaOH$ zum Stillstand gebracht, der gebildete Formaldehyd durch 1 bis 2 ccm Perhydrol am Wasserbade zu Ameisensäure oxy-

[1]) L. Henry, Bull. Acad. roy. Belg. Classe des sciences **1908**, 6; nach Chem. Zentralbl. **1908**, I, 2014.

diert und der Überschuss an Natronlauge mit 0·1 norm. *HCl* und Phenolphthalein zurückgemessen. Diese Analysenmethode hat sich schon seinerzeit als genau erwiesen [1]).

Die Reaktion ist eine solche erster Ordnung.

4. Versuch.

0·2620 $CH_3O \,.\, CH_2 \,.\, OC_2H_5 + 0{\cdot}15\ HCl.$

$t_2 - t_1$	$a - x$	$10^4 \cdot k'$
—	0·2518	—
65	0·2395	3·35
110	0·2188	3·56
140	0·1962	3·38
180	0·1697	3·50
900	0·0878	3·18
		Mittel: 3·39

5. Versuch.

0·2771 $CH_3O \,.\, CH_2 \,.\, OC_2H_5 + 0{\cdot}3\ HCl.$

$t_2 - t_1$	$a - x$	$10^4 \cdot k'$
—	0·2623	—
70	0·2334	7·25
75	0·2061	7·20
80	0·1803	7·26
100	0·1529	7·17
120	0·1252	7·23
120	0·1027	7·18
120	0·0841	7·21
		Mittel: 7·20

Zunächst zeigen die beiden Messungen die Proportionalität zwischen Geschwindigkeit und Konzentration der Katalysatorsäure. Als Generalmittel aus den beiden und zwei weiteren Versuchen folgt für die Konstante der sauren Verseifung des Methyläthylformals:

$$k_s = 0{\cdot}00543.$$

Der Wert ist genau das arithmetische Mittel aus den Konstanten des Methylformals (0·00153) und Äthylformals (0·00936).

Das Ergebnis unserer Messungen ist auch noch in anderer Hinsicht lehrreich. Bekanntlich haben A. Geuther [2]) und R. Rübencamp [3]) gefunden, dass es unmöglich ist, Mischalkylacetale des Acetaldehyds rein zu gewinnen, indem die letzteren bei wiederholter Rektifikation nach

$$2\,CH_3CH(OR)(OR') = CH_3CH(OR)_2 + CH_3CH(OR')_2$$

[1]) A. Skrabal und A. Schiffrer, Zeitschr. f. physik. Chem. **99**, 290 (1921).

[2]) Ann. d. Chemie **225**, 265 (1884).

[3]) Ann. d. Chemie **225**, 267 (1884).

in die beiden Reinacetale restlos zerfallen. Einen analogen, wenn auch nur teilweisen Zerfall hat Palomaa bei der Destillation des Formaldehydmethylacetats, B. Röse[1] bei der Destillation der Kohlensäuremischester beachtet. Keinen Zerfall weisen nach Rübencamp die Mischacylacetale des Aldehyds, z. B. Äthylidenacetatpropionat, auf.

Es zeigen somit die Mischacetale und Mischester mehr oder minder die Tendenz zum Zerfall in die beiden Reinacetale bzw. Reinester. Würde analog dem Methyläthylacetal des Acetaldehyds auch unser Mischformal bei der Destillation in die beiden Reinformale zerlegt worden sein, so hätte sich dies in einem fallenden Gang der Geschwindigkeitskoeffizienten zu erkennen geben müssen. Da nämlich das Äthylformal sechsmal rascher hydrolysiert als das Methylformal, so kann die Formaldehydbildung in einem Gemisch der Reinformale oder in einem Gemisch der Reinformale mit dem Mischformal nicht nach der ersten Ordnung erfolgen. Die Konstanz des monomolekularen Koeffizienten über einen so weiten Bereich des Umsatzes spricht unzweideutig für die Reinheit und chemische Individualität unseres Präparates.

Es wäre ganz gut denkbar, dass die Mischalkylacetale des Acetaldehyds bei der Destillation bei tiefer Temperatur den spontanen Zerfall nicht erfahren. Dann würden sich die Mischacetale durch Vakuumdestillation rein darstellen lassen, und in ihrem Verhalten bei der Verseifung hätte man ein Kriterium für ihre Reinheit. Dieses kinetische Kriterium ist ein viel schärferes als das des Verhaltens der Stoffe bei der Bildung neuer Phasen, z. B. der Destillation, denn von allen Eigenschaften sind die kinetischen Eigenschaften, die Reaktionsgeschwindigkeiten, in der Regel am stärksten differenziert. Es ist zu bedauern, dass von diesem kinetischen Kriterium, auf das unter anderen P. E. Verkade[2] nachdrücklich hingewiesen hat, in der präparativen Chemie, wo die Frage, ob ein vorliegender Stoff ein chemisch einheitlicher, wohldefinierter Körper oder ein Gemenge ist, häufig auftaucht, so selten Gebrauch gemacht wird.

In der folgenden Tabelle sind die Hydrolysegeschwindigkeiten der Reinacetale und der entsprechenden Mischacetale der besseren Übersicht halber zusammengestellt.

	k_s	k_a
$CH_2(OCH_3)_2$	0·00153	unmessbar klein
$CH_2(OC_2H_5)_2$	0·00936	unmessbar klein
$CH_2(OCOCH_3)_2$	0·00805	952
$CH_2(OCH_3)(OC_2H_5)$	0·00543	unmessbar klein
$CH_2(OCH_3)(OCOCH_3)$ . . .	0·143	68
$CH_2(OC_2H_5)(OCOCH_3)$ . . .	0·520	59

Von weiteren Mischacetalen haben wir noch das Äthylacetylacetal des Acetaldehyds, das Acetaldehydäthylacetat oder α-Äthoxyäthylacetat $CH_3CH(OC_2H_5)(OCOCH_3)$, untersucht. Sein Dar-

[1] Ann. d. Chemie **205**, 227 (1880).

[2] Rec. Trav. Chim. d. Pays.-Bas **35**, 299 (1915).

stellung haben wir nach den Angaben von L. Claisen[1]) vorgenommen.

Das Tempo der Hydrolyse war entsprechend der Reaktionsgleichung

$$CH_3CH(OC_2H_5)(OCOCH_3) + H_2O = CH_3CHO + C_2H_5OH + CH_3COOH$$

aus der Menge der gebildeten Essigsäure zu ermitteln.

Von diesem Acetal haben W. A. Drushel und G. R. Bancroft[2]) gezeigt, dass es sich sowohl in 0·1 norm. *HCl* wie in alkalischer Lösung momentan zerlegt, und zwar im Sinne obiger Reaktionsgleichung. Es erschien jedoch nicht ausgeschlossen, dass sich die Reaktion durch Anwendung mittlerer Konzentrationen von Wasserstoffion messbar gestalten liess. Wir haben sie daher in Lösungen untersucht, deren $[H^{\cdot}]$ durch Essigsäure-Acetat, Primär-Sekundärphosphat und Carbonat-Bicarbonat reguliert war. Wider Erwarten verlief die Hydrolyse in allen diesen Lösungen unmessbar rasch. Es konnte zwar auf Grund der Erscheinungen beim Äthoxymethylacetat vorausgesehen werden, dass die Verseifung des α-Äthoxyäthylacetats sehr schnell vor sich gehen müsse, doch ein derart rascher Verlauf war ein Novum. Etwas ähnliches wurde bisher bei einem Carbonsäureester noch nicht beobachtet.

Um eine Vorstellung von der Grössenordnung der Hydrolysegeschwindigkeit zu gewinnen, nahmen wir zur Verseifung in einer Jodid-Jodatlösung, welche Methode noch sehr rasche Hydrolysen zu messen erlaubt[3]), unsere Zuflucht.

Bezüglich der Theorie dieser Methode und der Durchführung der Messungen sei auf die eben zitierte Arbeit verwiesen. Hier seien bloss die Resultate von drei Messungen mit wechselnder Jodid-Jodatkonzentration angegeben. Die Geschwindigkeit der Reaktion liegt gerade an der Grenze der Anwendbarkeit der Methode. Die erste Probe wurde bei möglichst raschester Arbeit sofort nach der Bereitung des Reaktionsgemisches, die folgende eine Minute später genommen. Bei den weiteren Proben erwies sich die Reaktion schon als zu weit vorgeschritten, so dass aus jedem Zeitversuche nur eine einzige Konstante k erster Ordnung errechnet werden konnte. Die Übereinstimmung der Konstanten der drei Versuche untereinander spricht

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 1018 (1898).
[2]) Journ. Amer. Chem. Soc. [4] **44**, 371 (1917).
[3]) Siehe A. Skrabal, Monatsh. f. Chemie **43**, 493 (1922).

aber mit einiger Wahrscheinlichkeit für die Zuverlässigkeit des Verfahrens und die Berechtigung seiner Anwendung.

$10^6[H^\cdot]$	11·6	5·5	1·6	
k	0·71	0·76	0·75	(Mittel: 0·74)

Obwohl diese drei Werte nur Anspruch auf grössenordnungsmässige Richtigkeit erheben können, spricht die Unabhängigkeit des k von $[H^\cdot]$, das fast um eine Zehnerpotenz variiert, dafür, dass die gemessene Hydrolyse in dem untersuchten Gebiete der Azidität wahrscheinlich als eine „Wasserverseifung" verläuft. Wir erhalten daher für das α-Äthoxyäthylacetat als Ergebnis unser Messungen:

$$k_w = 0{\cdot}74$$

entsprechend einer Halbierungszeit von 1 Minute oder einer Reaktionszeit von 3 Minuten für den 90%igen Ablauf.

Für die Konstanten der saueren und alkalischen Verseifung folgen dann als obere Grenzen

$$k_s < \frac{0{\cdot}74}{11{\cdot}6 \cdot 10^{-6}} = 6 \cdot 10^4$$

beziehungsweise

$$k_a < 0{\cdot}74 \cdot 1{\cdot}6 \cdot 10^{-6} \cdot 10^{14} = 1{\cdot}2 \cdot 10^8.$$

Bestehen beim Acetaldehyd zwischen dem Mischacetal und den beiden Reinacetalen ähnliche Beziehungen wie beim Formaldehyd, so dürfen wir schliessen auf

$$k_s > 60$$

beziehungsweise

$$k_a < 96.$$

Die Geschwindigkeitskonstante der saueren Verseifung erscheint somit in die Grenzen eingeschlossen:

$$60 < k_s < 6 \cdot 10^4.$$

Die Konstante k_a der alkalischen Verseifung lässt sich nicht einschliessen. Ihr Wert dürfte etwas, aber nicht sehr wesentlich kleiner sein als $k_a = 96$ der alkalischen Verseifung des Äthylidendiacetats.

Es wäre ein leichtes, ein k_s und k_a dieser Grössenordnungen zu messen, wenn nicht die rasche Wasserverseifung $k_w = 0{\cdot}74$ vorliegen würde, welche nur durch Änderung des Mediums gebremst werden kann. Die Dinge liegen hier genau so wie bei der Hydrolyse der Karbonsäureanhydride, die ebenfalls durch eine rasche, an der Grenze der Messbarkeit gelegene Wasserverseifung gekennzeichnet sind.

Theoretischer Teil [1]).

Hinsichtlich der Kinetik der Reaktion der Hydrolyse sind von den Stoffen mit ätherartig gebundenem Sauerstoffatom vorwiegend die Ester untersucht worden. Im Zuge dieser Untersuchungen, deren Anfang zeitlich weit zurückreicht und mit dem Geburtstage der klas-

[1]) Von A. Skrabal.

sischen chemischen Kinetik so ziemlich zusammenfällt, sind eine ganze Reihe von Fragen aufgeworfen worden. Zu ihrer Beantwortung haben wir unter anderen auch die Messung der Hydrolyse der Acetale in Angriff genommen.

1. Die Hydrolyse des Stoffes XOY, wo X und Y Alkyle oder Acyle sein können, verläuft nach der Reaktionsgleichung:

$$XOY + H_2O = XOH + YOH$$

und erfolgt bei Überschuss an Wasser nach dem allgemeinen Zeitgesetze:

$$\frac{dx}{dt} = k_s[H^{\cdot}](a-x) + k_a[OH'](a-x) + k_w(a-x)$$

also nach drei Nebenwirkungen, die wir als die sauere Verseifung, alkalische Verseifung und Wasserverseifung bezeichnen wollen.

Alkalische Verseifung beobachtet man, wenn im Zuge der Hydrolyse Säuren entstehen, sauere Verseifung, wenn sich Alkohole bilden. Weil aber die Alkohole schwache Säurenatur, die Carbonsäuren schwache Alkoholnatur besitzen [1]), so bestehen keine grundsätzlichen, sondern nur graduelle Unterschiede. Immerhin sind letztere so beträchtlich, dass das Verhältnis $k_a : k_s$ bei den Säureanhydriden gross, bei den Äthern ungeheuer klein ist. Die Ester halten die Mitte.

Die Verseifungsgeschwindigkeit ist bei der Azidität

$$[H^{\cdot}] = \sqrt{w\frac{k_a}{k_s}}$$

wo $w = 10^{-14}$ (25°) das Ionenprodukt des Wassers ist, ein Minimum. Die Minimalgeschwindigkeit ist durch die Gleichung gegeben:

$$\frac{dx}{dt} = (2\sqrt{wk_ak_s} + k_w)(a-x).$$

Aus ihr ist zu ersehen, dass die Wasserverseifung nur dann gemessen werden kann, wenn ihre Konstante k_w gegenüber $2\sqrt{wk_ak_s}$ nicht verschwindend klein ist.

Die Frage, wann eine messbare Wasserverseifung in Erscheinung tritt, ist wiederholt erörtert worden. Nach unseren Erfahrungen

[1]) Vgl. P. E. Verkade, Chem. Weekblad **11**, 754 (1914); R. J. Williams und R. W. Truesdail, Journ. Amer. Chem. Soc. **45**, 1348 (1923); L. Michaelis, Ber. d. d. chem. Ges. **46**, 3683 (1913); P. S. Danner und J. H. Hildebrand, Journ. Amer. Chem. Soc. **44**, 2824, 2832 (1922).

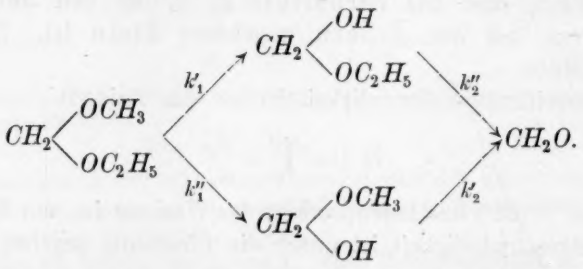
an verschiedenen Stoffklassen mit Äthersauerstoff halten wir dafür, dass k_{10} gegenüber den anderen Geschwindigkeitskoeffizienten um so grösser ist, je affiner der Vorgang der Hydrolyse und je geringer damit der Grad seiner Reversibilität ist. Damit ist gesagt, dass mit zunehmender Affinität des Hydrolysevorganges der Umsatz nach der unkatalysierten Reaktion gegenüber den Umsätzen nach den katalysierten Nebenwirkungen gewinnt [1]).

2. Als Stoffe mit zwei reaktionsfähigen Gruppen hydrolysieren die Acetale stufenweise. In der ersten Stufe entsteht aus dem Vollacetal das Halbacetal oder Hemiacetal, aus letzterem in der zweiten Stufe der Aldehyd:

$$RCH(OX)_2 \xrightarrow{k_1} RCH(OH)(OX) \xrightarrow{k_2} RCHO.$$

Die Erscheinungen bei der Hydrolyse der Reinacetale haben uns zur Hypothese geführt, dass die Konstante k_1 der ersten Stufe klein gegen k_2 ist, somit die Geschwindigkeit der ersten Stufe gemessen wird [2]).

Diese Annahme wird zur absoluten Sicherheit, wenn man die Ergebnisse bei der Hydrolyse des Methyläthylformals heranzieht. Sie verläuft nach folgendem Stufenschema:



Wie der Versuch gezeigt hat, erfolgt die Bildung des Formaldehyds aus dem Mischacetal nach dem Gesetz der ersten Ordnung. Ferner hat er gezeigt, dass die Konstante des Mischacetals mit keiner der Konstanten der Reinacetale identisch ist. Aus diesen Tatbeständen folgt mit zwingender Notwendigkeit für die gemessene Konstante k_s des Mischacetals $k_s = k'_1 + k''_1$ und ferner $k''_2 \gg k'_1$ und $k'_2 \gg k''_1$. Die Bildung der Halbacetale aus den Vollacetalen erfolgt somit langsam gegenüber ihrer Weiterreaktion zu Aldehyd.

Ganz analoge Beobachtungen wurden bei den Äthern aller mehr-

[1]) A. Skrabal, Monatsh. f. Chemie **43**, 493 (1922).
[2]) A. Skrabel und A. Schiffrer, loc. cit.

wertigen Alkohole gemacht, deren Hydroxyle geminal gebunden sind. Beispielsweise gilt für den Äthyläther des Trigeminols[1] $CH(OH)_3$:

$$HC(OC_2H_5)_3 \xrightarrow{\text{messb.}} HC(OH)(OC_2H_5)_2 \xrightarrow{\text{rasch}} HCO(OC_2H_5) \xrightarrow{\text{messb.}} HCOOH$$

oder für den Äthyläther des Quadrigeminols[2] $C(OH)_4$:

$$C(OC_2H_5)_4 \xrightarrow{\text{messb.}} C(OH)(OC_2H_5)_3 \xrightarrow{\text{rasch}} CO(OC_2H_5)_2$$
$$\xrightarrow{\text{messb.}} CO(OH)(OC_2H_5) \xrightarrow{\text{rasch}} CO_2.$$

3. Was die rasche Reaktion der Halbacetale anlangt, so kann diese entweder ein intramolekularer Vorgang

$$RCH(OH)(OC_2H_5) \rightarrow R.CHO + C_2H_5OH$$

oder, unter Mitwirkung von Wasser, eine hydrolytische Reaktion

$$R.CH(OH)(OC_2H_5) \rightarrow RCH(OH)_2 \rightarrow R.CHO$$

sein. Die Kinetik der Acetalhydrolyse vermag darüber nicht zu entscheiden, sie hat nur wahrscheinlich gemacht, dass die rasche Reaktion der Halbacetale ein durch Wasserstoffion und Hydroxylion unbeeinflusster, also unkatalysierter Vorgang ist.

Aber Erfahrungen auf anderen Gebieten sprechen für das Bestehen eines Gleichgewichtes der Form

$$RCH(OH)(OC_2H_5) \rightleftarrows RCHO + C_2H_5OH$$

das, je nach der Natur des Aldehyds, mehr nach der einen oder anderen Seite der Reaktionsgleichung gelegen ist, das aber immer dadurch gekennzeichnet ist, dass es sich mit grosser Geschwindigkeit einstellt, und zwar auch ohne Mitwirkung von Katalysatoren.

Im Zusammenhang mit diesem Gleichgewichte ist vor allem die von B. Helferich und H. Köster[3] aufgezeigte Tautomerie

$$C_{15}H_{31}.CH(OH).CH_2.CH_2.CHO \rightleftarrows C_{15}H_{31}.\underset{\llcorner\!\!\!

handen. Hierher gehören die Tautomerie der Lävulinsäure[1]), die von M. Passerini[2]) wahrscheinlich gemachte Zwischenbildung der Acylhalbacetale bei der Einwirkung von Isonitrilen auf Aldehyde und Ketone bei Gegenwart organischer Säuren und das von Noe L. Müller[3]) dargestellte Monobenzoat des Nitroopiansäuremethylesters. Auch das von H. W. Klever[4]) angenommene Gleichgewicht

$$Cl.CH_2.OH \rightleftarrows HCl + CH_2O$$

ist hier zu nennen.

Es existiert demnach eine Reihe von Indizienbeweisen für das Bestehen und die rasche Einstellung von Gleichgewichten der Form

$$RR'C(OH)(OX) \rightleftarrows RR'CO + XOH$$

wo X ein Alkyl oder Acyl bedeutet. Wird diesem Gleichgewichtsgebilde ein inertes Lösungsmittel zugesetzt, so muss nach dem Massenwirkungsgesetze der Zerfall des Halbacetals in Aldehyd bzw. Keton und Alkohol bzw. Karbonsäure ein sehr vollkommener werden.

Alle diese Schlüsse stehen im besten Einklange mit dem Ergebnisse der Messung der Hydrolyse der Acetale: Die Acetale reagieren bei der Hydrolyse mit messbarer Geschwindigkeit zu Halbacetalen, welch letztere unkatalysiert mit grosser Geschwindigkeit und sehr vollkommen in Aldehyd (Keton) und Alkohol (Karbonsäure) zerfallen.

Dieses Ergebnis lässt auch Rückschlüsse auf den der Hydrolyse der Acetale inversen Vorgang der Acetalisierung zu. Wenn die Kinetik der Acetalisierungsreaktion einmal näher erforscht sein wird, so wird sie auch neues Licht auf den viel besprochenen Mechanismus der Esterifizierung der Karbonsäuren zu werfen vermögen.

4. Bei der Anologie zwischen Acyl, Alkyl und Wasserstoff lässt das Halbacetalgleichgewicht auch auf ein Gleichgewicht der Form

$$RR'C(OX)_2 \rightleftarrows RR'CO + X_2O$$

schliessen. Die Einstellungsgeschwindigkeit wird aber hier eine sehr

[1]) Richters Chemie I, S. 466.

[2]) Gazetta Chimica italiana **52**, I, 432 (1922).

[3]) Monatsh. f. Chem. **30**, 825 (1909). Herr Prof. Wegscheider teilt mir über diese in der Literatur noch nicht näher beschriebene Darstellung folgendes mit: 1 g Opiansäuremethylester bei 40° in 5 g Benzoesäureanhydrid aufgelöst und nach dem Abkühlen mit 60 Tropfen absoluter Salpetersäure versetzt. Der gelbe Kuchen mit sehr verdünnter Kalilauge verrieben, das Ungelöste mit Äther ausgekocht. Das nunmehr Ungelöste durch Fällung aus Benzol mit Petroläther, dann durch Umkristallisieren aus viel Äther gereinigt. Erhalten 0·1 g Nadeln vom Schmelzpunkt 174°.

[4]) Chem.-Ztg. **48**, 6 (1924).

viel trägere sein. Ist X ein Alkyl, so wird bei der bekannten Reaktionsträgheit der Äther das Gleichgewicht gar nicht in Erscheinung treten. Ist X ein Acyl, so macht sich das Gleichgewicht bereits geltend. Hierher gehört die Darstellung der Aldehyddiacetate aus Aldehyden und Säureanhydriden unter dem katalytischen Einfluss von Säuren[1]).

Die Lage des Gleichgewichtes ist sehr von der Natur des Aldehydes abhängig. Das Methylendiacetat $CH_2(OCOCH_3)_2$ scheint relativ wenig gespalten zu sein. Das Äthylidendiacetat $CH_3CH(OCOCH_3)_2$ dissoziiert stärker, daher sein Dampf durch Vakuumdestillation, also durch Verdünnung, weitgehend in Aldehyd und Anhydrid zerlegt werden kann[2]). Sehr vollkommen dürfte das Diacetat des Acetons $(CH_3)_2C(OCOCH_3)_2$ gespalten sein, weshalb die Diester der Ketone offenbar nicht existieren[3]).

Die Acetale im weitesten Sinne (Alkyl-, Acyl- und Mischacetale, Vollacetale und Halbacetale) vermögen daher auf zweierlei Weise Aldehyde (Ketone) zu bilden: intramolekular spontan, oder auf dem Wege der Hydrolyse. Die reaktionsfähigen Halbacetale gehen den direkten Weg des Zerfalls, die reaktionsträgen Alkylacetale den indirekten Weg der Hydrolyse. Die Acylacetale vermögen beide Wege zu gehen, im wässerigen Medium überwiegt die Hydrolyse.

5. Die Alkylacylacetale haben gleichzeitig Äther- wie Esternatur. Ihre Hydrolyse ist daher sowohl durch eine alkalische wie durch eine rasche sauere Verseifung gekennzeichnet. Einer Erklärung bedarf aber die rasche Wasserverseifung des Äthylacetylacetals des Acetaldehyds. In dieser Hinsicht unterscheidet sich letzterer Aldehyd sehr wesentlich vom Formaldehyd. Das verschiedentliche Verhalten ist darauf zurückzuführen, dass die Stammsubstanz der beiden Acetale $CH_3CH(OH)_2$ bzw. $CH_2(OH)_2$ in dem einen Falle ein sekundäres, in dem anderen ein primäres Bigeminol ist.

Rasche Wasserverseifung scheint bei den Ätherestern der sekundären Bigeminole die Regel zu sein. In diesem Zusammenhang sei an die genauer bekannten Verhältnisse bei der Opiansäure erinnert.

Nach R. Wegscheider[4]) bildet die Opiansäure zwei isomere Ester, den normalen Ester I und den Pseudoester oder ψ-Ester II:

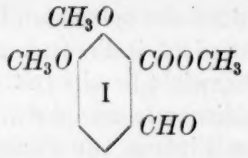
---

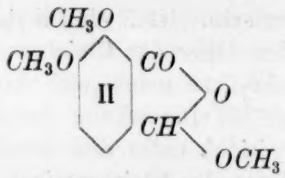
[1]) R. Wegscheider und E. Späth, Monatsh. f. Chemie **30**, 825 (1909).

[2]) Brit. Patent 8810.

[3]) R. Wegscheider und E. Späth, loc. cit., S. 833 und 867.

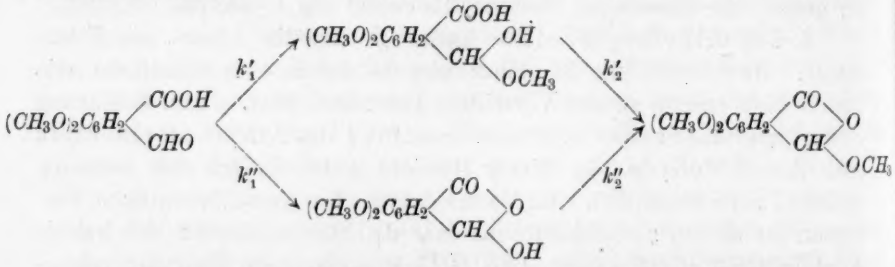
[4]) Monatsh. f. Cemie **13**, 252, 702 (1892); vgl auch C. Liebermann und S. Kleemann, Ber. d. d. chem. Ges. **20**, 881 (1887); E. Erdmann, Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 356 (1898).





Wie ersichtlich, ist der ψ-Ester ein Mischacetal, und zwar ein zyklisches Alkylacylacetal. Damit im Einklang steht das Verhalten der isomeren Ester. Während der normale Ester I durch Wasser nicht merklich verseift, sondern, wie die meisten Karbonsäureester, erst unter dem Einfluss von $H^{\cdot}$ und OH', wird der ψ-Ester, genau so wie unser Acetaldehydäthylacetat, durch Wasser allein mit grosser Geschwindigkeit zerlegt. Auch beim Opiansäure-ψ-Ester ist die Hydrolyse sehr wahrscheinlich eine unkatalysierte Reaktion oder Wasserverseifung.

Ebenso leicht wie die Hydrolyse erfolgt die Bildung des ψ-Esters durch blosses Kochen von Opiansäure mit Alkohol. Nach unseren vorläufigen Vorstellungen über den Mechanismus der Acetalisierung werden wir für die Bildung des ψ-Esters folgendes Stufenschema anzunehmen haben:



Die Bildung der Halbester (Konstanten k_1' und k_1'') erfolgt unkatalysiert und wahrscheinlich rasch gegenüber den (durch Opiansäure möglicherweise katalysierten) Reaktionen der Bildung des Mischacetals aus den Halbacetalen (Konstanten k_2' und k_2''). Infolge der grösseren Massenwirkung des Methylalkohols gegenüber der der Carboxylgruppen, wird der durch die Konstanten k_1' und k_2' gekennzeichnete Reaktionsweg der vorherrschende sein. Unsere Annahmen decken sich somit mit dem von Wegscheider angenommenen Mechanismus der Bildung des ψ-Esters.

An dieser Stelle wären auch die ψ-Ester der *o*-Ketokarbonsäuren und *o*-Dikarbonsäuren zu erwähnen[1]). Über ihr Verhalten bei der

[1]) Vgl. A. Kirpal, Monatsh. f. Chemie **35**, 677 (1914). Hier auch die übrige Literatur.

Hydrolyse liegen kaum nähere, hier verwertbare Angaben vor. Im allgemeinen ist dieses Material wegen seiner geringen Wasserlöslichkeit für das Studium der Hydrolyse weniger geeignet als die einfachen, die Urtypen vorstellenden Vertreter aus der aliphatischen Chemie.

Die in Erscheinung tretende Wasserverseifung beim Übergang vom Formaldehydmischacetal $CH_2(OC_2H_5)(OCOCH_3)$ zum Acetaldehydmischacetal $CH_3CH(OC_2H_5)(OCOCH_3)$ und zum Opiansäure-ψ-Ester entspricht der vollkommen analogen Beobachtung, die sich beim Übergang von $CH(OC_2H_5)_3$ zu $CH_3C(OC_2H_5)_3$ machen lässt: Während der Orthoameisensäureäther nur unter dem Einfluss von Wasserstoffion merklich hydrolysiert, zeigt der Orthoessigsäureäther eine messbare Wasserverseifung [1]).

6. Die Acetale haben zwei reaktionsfähige Gruppen und daher kann man jeder der verseifenden Gruppen eine bestimmte Gruppengeschwindigkeit zulegen. Die zu beobachtende Geschwindigkeit ist gleich der Summe der Gruppengeschwindigkeiten.

In den Reinacetalen sind die beiden reaktionsfähigen Gruppen sowohl identisch als auch identisch gebunden. Die Gruppengeschwindigkeit ist halb so gross wie die zu beobachtende Geschwindigkeit.

In den Mischacetalen sind die reaktionsfähigen Gruppen nicht identisch, sondern nur identisch gebunden, d. h. es entsteht kein Isomeres, wenn die beiden reaktionsfähigen Gruppen gegeneinander vertauscht werden. Die Messung des Mischacetals gibt nur über die Summe der Gruppengeschwindigkeiten, nicht aber über letztere selbst Auskunft.

Eine strikte Aussage über die Gruppengeschwindigkeiten der Mischacetale liesse sich ohne weiteres in dem Grenzfalle machen, dass die reaktionsfähigen Gruppen voneinander unbeeinflusst und unabhängig reagieren. Jeder Gruppe wäre alsdann ein für allemal eine bestimmte Gruppengeschwindigkeit zuzulegen und die Verseifungsgeschwindigkeit aller Acetale liesse sich als Summe dieser bestimmten Gruppengeschwindigkeiten darstellen. Eine weitere Folge wäre der Satz, wonach die Geschwindigkeit aller Mischacetale dem arithmetischen Mittel der Geschwindigkeiten der betreffenden Reinacetale gleich sein sollte.

Das Messergebnis an den Alkylacylacetalen beweist, wie ausserordentlich weit die tatsächlichen Verhältnisse von diesem idealen Grenz-

[1]) Vgl. die demnächst erscheinende Arbeit über die Hydrolyse des Orthoessigsäureäthers aus dem Grazer Institut.

falle abweichen. Es liegt somit eine ungemein wirksame gegenseitige Beeinflussung der beiden reaktionsfähigen Gruppen vor, eine Sachlage, die nach allen vorliegenden zahlreichen Erfahrungen vorauszusehen war.

Bei feststehender gegenseitiger Beeinflussung der beiden reaktionsfähigen Gruppen gibt es keine bestimmten Gruppengeschwindigkeiten, die Geschwindigkeit einer Gruppe variiert vielmehr mit der Natur der anderen Gruppe, so dass bei n reaktionsfähigen Gruppen jeder derselben n Gruppengeschwindigkeiten zukommen, im ganzen somit n^2 Gruppengeschwindigkeiten bestehen, entsprechend den $\frac{1}{2}n\,(n+1)$ möglichen Acetalen. Doch lässt die Verseifungsgeschwindigkeit des Mischacetals $CH_2(OX)(OY)$ hinsichtlich ihrer Beziehung zu den Verseifungsgeschwindigkeiten der beiden Reinacetale $CH_2(OX)_2$ und $CH_2(OY)_2$ zwei Fälle unterscheiden, die wieder den Charakter von Grenzfällen haben:

A. Eine der Gruppen, z. B. OX, wird durch die andere Gruppe OX im Reinacetal genau so beeinflusst wie durch die Gruppe OY im Mischacetal. Die Gruppengeschwindigkeit von OX ist dann im $CH_2(OX)_2$ und $CH_2(OX)(OY)$ dieselbe. Wenn das nämliche auch für OY in $CH_2(OY)_2$ und $CH_2(OX)(OY)$ zutrifft, so ist die Geschwindigkeit des Mischacetals gleich dem arithmetischen Mittel der Geschwindigkeiten der beiden Reinacetale. Es ist zu erwarten, dass dieser Sachverhalt um so genauer erfüllt sein wird, je chemisch ähnlicher die beiden Gruppen OX und OY einander sind.

Wie unsere Messung gezeigt hat, ist dieser Grenzfall bei den drei Formalen des Methyls und Äthyls innerhalb der Messgenauigkeit gegeben, was bei den nahen Beziehungen zwischen Methyl und Äthyl nicht verwundert.

B. Die reaktionsfähige Gruppe wird in ihrer Geschwindigkeit, verglichen mit ihrer Geschwindigkeit im Reinacetal, durch den Eintritt in das Mischacetal modifiziert. Die Modifizierung kann schliesslich so weitgehend sein, dass OX und OY im Mischacetal $CH_2(OX)(OY)$ mit derselben Geschwindigkeit reagieren, welch letztere natürlich dann eine ganz andere ist wie die Geschwindigkeit von OX in $CH_2(OX)_2$ und die von OY in $CH_2(OY)_2$. Dieser Grenzfall wird um so eher eintreten, je verschiedener die Gruppen OX und OY in chemischer Hinsicht sind.

Chemisch sehr verschieden sind Alkyl und Acyl, und in der Tat

haben Messung und Rechnung[1]) gezeigt, dass der Grenzfall B bei den Alkylacylacetalen ungefähr erfüllt ist.

Unter der Annahme, dass der Grenzfall A bei den Mischalkylformalen, der Grenzfall B bei den Alkylacylformalen zutrifft, ergeben sich folgende Gruppengeschwindigkeiten:

Geschwindigkeit der Gruppe:	OCH_3		OC_2H_5		$OCOCH_3$	
In dem Formal:	k_s	k_a	k_s	k_a	k_s	k_a
$CH_2(OCH_3)_2$	0·00076	u. kl.[2])	—	—	—	—
$CH_2(OC_2H_5)_2$ . . .	—	—	0·00468	u. kl.	—	—
$CH_2(OCOCH_3)_2$ . . .	—	—	—	—	0·00402	476
$CH_2(OCH_3)(OC_2H_5)$.	0·00076	u. kl.	0·00468	u. kl.	—	—
$CH_2(OCH_3)(OCOCH_3)$	0·071	34	—	—	0·071	34
$CH_2(OC_2H_5)(OCOCH_3)$	—	—	0·260	29	0·260	29

Unsere Überlegungen lassen voraussehen, dass der Grenzfall A auch bei den Mischacylacetalen mehr oder weniger genau erfüllt sein wird, was demnächst experimentell überprüft werden soll.

7. Analog wie bei der Verseifung stehen die Beziehungen hinsichtlich der sonstigen Eigenschaften, z. B. der Siedepunkte.

So siedet das Methylformal bei 45°, das Äthylformal bei 89°. Das Mittel 67 ist identisch mit dem Siedepunkt des Mischformals. Äthylidendiacetat siedet bei 169°, das Dibutyrat bei 215°. Das Mittel aus beiden Zahlen deckt sich so ziemlich mit dem Kochpunkt des Äthylidenacetatbutyrat.

Dagegen ist das Mittel 108 aus dem Siedepunkt (45°) des Dimethylformals und dem Kochpunkt (170°) des Methylendiacetats wesentlich verschieden von dem Siedepunkt 117° des Formaldehydmethylacetats und ähnliches gilt für das entsprechende Äthylprodukt.

Man kann daher wie von der Gruppengeschwindigkeit auch von einem „Gruppensiedepunkt" sprechen. Beide Eigenschaften gelten selbstredend nicht für die freie Gruppe, sondern für ihre Kombination mit ihrem jeweiligen Träger.

Die Unterschiede zwischen den beiden Grenzfällen A und B sind bei den Siedepunkten, Dichten usw. im allgemeinen nicht so auffällig

[1]) A. Skrabal und M. Belavić, loc. cit. Die Rechnung fusste auf der Annahme, dass die gegenseitigen Beeinflussungen von Methyl und Acetyl einerseits, Äthyl und Acetyl anderseits gleich sind. Die Berechtigung dieser Annahme folgt aus dem Messergebnis beim Methyläthylformal.

[2]) Abkürzung für „unmessbar klein".

wie bei den Reaktionsgeschwindigkeiten, was darin seine Erklärung findet, dass, wie schon oben bemerkt, von allen Eigenschaften die „kinetischen" in der Regel am stärksten differenziert sind.

8. Die Ergebnisse bei den Acetalen mit der Atomgruppierung $X—O—C—O—Y$ lassen nun Schlüsse zu auf die Verhältnisse bei den Stoffen mit der Atomgruppierung $X—O—Y$, d. h. bei den einfachsten Äthern, Estern und Säureanhydriden.

Hier ist vorauszusehen, dass die Äther und Säureanhydride dem Grenzfalle A, die Ester dem Grenzfalle B nahekommen, doch wird wegen der grossen Nachbarschaft von X und Y in der Molekel die gegenseitige Beeinflussung der beiden Gruppen besonders wirksam sein und damit der Grenzfall A schwerer, der Grenzfall B leichter in Erscheinung treten als bei den Acetalen, d. h. es müssen X und Y ganz besonders ähnliche Gruppen sein, wenn die Eigenschaften von XOY sich mit den Mittelwerten der Eigenschaften von XOX und YOY decken sollen.

Leider liegen hier kaum welche verwertbaren kinetischen Zahlen vor, was auf die experimentellen Schwierigkeiten der Messungen zurückzuführen ist. Sie sind es, die uns Veranlassung gegeben haben, die Fragen an dem in experimenteller Hinsicht weniger spröden Material der Acetale zunächst zu studieren.

Uns ist nur ein einziges Beispiel bekannt: das von P. E. Verkade[1]) untersuchte Mischanhydrid der Essigsäure und Propionsäure. Sein Siedepunkt ist genau das Mittel aus den Siedepunkten der beiden Reinanhydride und seine Hydrolysegeschwindigkeit fast gleich dem Mittel der Geschwindigkeiten von Essigsäureanhydrid und Propionsäureanhydrid. Der Fall A ist also hier annähernd realisiert.

Die Ester repräsentieren den Fall B, denn ihre Verseifungsgeschwindigkeiten sind von den Mittelwerten der betreffenden Reinäther und Reinanhydride weit entfernt. Das lässt sich mit aller Bestimmtheit aus den mehr qualitativ als quantitativ bekannten Hydrolyseeigenschaften der letzteren Stoffe sagen[2]).

In Zusammenhang mit dem Verhalten der Mischacetale lässt sich schliesslich an eine Frage herantreten, die zuerst bei den Estern gestellt wurde. Es ist dies die von van't Hoff aufgeworfene Frage nach der Stelle in der Molekel, wo der Angriff des verseifenden Agens erfolgt.

---

[1]) Rec. Trav. Chim. **35**, 299 (1915).

[2]) A. Skrabal und O. Ringer, loc. cit.

Nach van't Hoff[1]) wird der Ester bei der saueren Verseifung an der anhydridischen Bindung, bei der alkalischen Verseifung an der Ätherbindung angegriffen. Diese Auffassung hat sowohl Zustimmung als auch Ablehnung gefunden[2]). Am entschiedensten hat sich B. Holmberg geäussert, welcher den Angriff bei beiden Arten der Verseifung an die anhydridische Bindestelle verlegt wissen will. Aus den Erfahrungen an den Alkylacylacetalen ist zu schliessen, dass der Angriff — und zwar bei allen Arten der Verseifung — an beiden Bindestellen gleichzeitig und mit Geschwindigkeiten erfolgt, die im Grenzfalle einander gleich sind.

Zur Berechnung der Gruppengeschwindigkeiten und damit des Ausmasses der beiden Angriffe fehlen uns die Konstanten der saueren und alkalischen Verseifung der einfachen Äther und Anhydride wie $(CH_3)_2O$, $(C_2H_5)_2O$, $(CH_3CO)_2O$ usw., die teils unmessbar klein, teils ungewöhnlich gross sind. Man wird aber am wenigsten fehlgehen, wenn man aus Analogiegründen annimmt, dass in den Estern Alkyl und Acyl mit ungefähr gleicher Geschwindigkeit reagieren, der Angriff somit an beiden Bindestellen in der Molekel in annähernd gleichem Ausmasse erfolgt.

Der Angriff an beiden Bindestellen fliesst bei den Reinäthern und Reinanhydriden aus der Identität der beiden Liganden, bei den Mischäthern und Mischanhydriden aus ihrer chemischen Ähnlichkeit, bei den Estern aus der weitgehenden Modifizierung der Gruppengeschwindigkeiten gegenüber denen in den Äthern und Säureanhydriden.

Zusammenfassung.

Es wurde die durch Säuren oder Laugen bewirkte Hydrolyse einer Anzahl von Mischacetalen bei 25° gemessen.

Das Methyläthylformal $CH_2(OCH_3)(OC_2H_5)$ hydrolysiert mit einer Geschwindigkeit, deren Konstante identisch ist mit dem arithmetischen Mittel aus den Konstanten der Reinformale $CH_2(OCH_3)_2$ und $CH_2(OC_2H_5)_2$.

Die Hydrolyse der Alkylacylformale $CH_2(OCH_3)(OCOCH_3)$ und $CH_2(OC_2H_5)(OCOCH_3)$ sind durch Geschwindigkeitskonstanten gekenn-

[1]) I. H. van't Hoff, Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie, 2. Aufl., 3. Heft (Braunschweig 1903), S. 139.

[2]) Vgl. u. a. H. Euler, Zeitschr. f. physik. Chemie **36**, 405 (1901); W. Nernst, Theoretische Chemie, 8. Aufl. (Stuttgart 1921), S. 634; B. Holmberg, Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 2997 (1912); M. H. Palomaa, Ann. Acad. Scient. Fennicae, Ser. A, Tom. V (1914), Nr. 4; L. Smith und H. Olsson, Zeitschr. f. physik. Chemie **102**, 26 (1922).

zeichnet, die weitab von den arithmetischen Mittelwerten der Geschwindigkeiten der betreffenden Reinformale gelegen sind.

Noch drastischer ist das unterschiedliche Verhalten zwischen dem Mischacetal $CH_3CH(OC_2H_5)(OCOCH_3)$ einerseits und den entsprechenden Reinacetalen $CH_3CH(OC_2H_5)_2$ und $CH_3CH(OCOCH_3)_2$ andererseits. Während die letzteren nur unter dem Einfluss von Wasserstoffion und Hydroxylion mit messbarer Geschwindigkeit hydrolysieren, ist das Mischacetal durch eine ausserordentlich rasche Wasserverseifung gekennzeichnet.

Im Anschluss und im Zusammenhang mit den Messungen wurden auf die Hydrolyse der Stoffe mit Äthersauerstoff bezughabende allgemeine Fragen erörtert. Diese Erörterungen betreffen:

1. Die Frage, wann alkalische, wann sauere und wann Wasserververseifung zu beobachten ist.
2. Das Stufenschema der Acetalhydrolyse.
3. Die Existenz und die Eigenschaften der Halbacetale.
4. Die Stabilität der Diester der Aldehyde und Ketone.
5. Die Beziehungen der Alkylacylacetale zu den ψ-Estern.
6. Die „Gruppengeschwindigkeiten" der Stoffe mit zwei reaktionsfähigen Gruppen.
7. Damit im Zusammenhang die übrigen „Gruppeneigenschaften".
8. Die Eigenschaften der Ester in ihrer Beziehung zu den Eigenschaften der ihnen zugrundeliegenden Äther und Karbonsäureanhydride und die Frage, an welcher Stelle in der Molekel das verseifende Agens bei der Hydrolyse der Ester angreift.

Unsere Arbeit wurde abermals durch Unterstützung seitens eines holländischen Freundes unseres Institutes gefördert. Wir sagen ihm hierfür auch an dieser Stelle Dank.

Graz, Chemisches Institut der Universität.

Die van der Waalssche Zustandsgleichung und der flüssige Aggregatzustand. I.

Von

J. Berger.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 19. 2. 24.)

Inhalt.

	Tabellen
I. Die Berechnung der Konstanten a und b aus der Wärmeausdehnung	1—3
II. Der ideale van der Waalssche Körper	4—5
III. Die reduzierte (relative) Zustandsgleichung	6
IV. Die Gleichung der Wärmeausdehnung	7—7e
V. Die Verdampfungswärme	8—8c

I. Die Berechnung der Konstanten aus der Wärmeausdehnung.

Die van der Waalssche Theorie ist hauptsächlich in der Anwendung auf die Gase entwickelt worden; die aus einzelnen Zustandsgrössen der Gase berechneten Konstanten a und b geben jedoch erfahrungsgemäss das Gesamtverhalten ebenso wenig wieder, wie die aus den kritischen Daten berechneten Werte.

Da nun experimentell das Theorem der übereinstimmenden Zustände gerade für die Volumina der Flüssigkeiten gute Übereinstimmung ergibt[1]), liegt es nahe, zu versuchen, aus den Flüssigkeitsdaten, für die ein reiches experimentelles Material vorliegt, die Konstanten a und b zu berechnen. Da anderseits v eine Funktion zweier Variabeln ist, so ist es angebracht, ihre Abhängigkeit von p und von T (Isotherme und Isobare) getrennt zu untersuchen.

Die Betrachtung der Isothermen von Flüssigkeiten führt nun auch

[1]) Ramsay und Young, Journ. Chem. Soc. **51**, 755.

zu keinem befriedigenden Resultat[1]). Daher soll versucht werden, die van der Waalsschen Konstanten aus den Isobaren der Flüssigkeit, speziell der Isobare $p = 0$, d. h. ihrer Wärmeausdehnung, zu berechnen.

Beschränkt man sich auf kleine Drucke, so wird der Einfluss des p-Gliedes sehr gering; in diesem Gebiet, wo p gegenüber $\frac{a}{v^2}$ zu vernachlässigen ist, können wir schreiben:

$$\frac{a}{v^2}(v - b) = RT. \tag{1}$$

Setzen wir

$$\frac{v}{b} = w \text{ (relatives Volumen)}, \tag{2}$$

so ergibt sich

$$\frac{w - 1}{w^2 T} = R\frac{b}{a} = C \tag{3}$$

oder

$$w = \frac{2}{1 + \sqrt{1 - 4CT}}. \tag{4}$$

Durch Differentiation nach T erhalten wir den relativen Ausdehnungskoeffizienten

$$\frac{dw}{dT} = \frac{Cw^3}{2 - w}. \tag{5}$$

Der gemessene Ausdehnungskoeffizient ist:

$$\alpha = \frac{1}{v} \cdot \frac{dv}{dT} = \frac{1}{w} \cdot \frac{dw}{dT} = \frac{Cw^2}{2 - w}.$$

Aus (3) errechnet sich dann:

$$C = \frac{\alpha(1 + \alpha T)}{(1 + 2\alpha T)^2}. \tag{6}$$

In diesem Ausdruck soll die Konstante C die Konstante der Wärmeausdehnung heissen, die für einen gegebenen Stoff charakteristisch ist. Sie steht mit der kritischen Temperatur in folgendem Zusammenhang:

$$C = \frac{8}{27 T_k}, \tag{7}$$

wie aus (3) und der van der Waalsschen Zustandsgleichung folgt.

Wird nun C auf diese Weise aus der Wärmeausdehnung bestimmt, so können wir, wie weiter bewiesen, auch a und b berechnen.

Das ist die Methode für die Berechnung von a und b aus der Wärmeausdehnung.

---

[1]) Nernst, Theoretische Chemie, 10. Aufl., S. 239, 1922.

Tabelle 1.

Tabelle 1.

Stoff	T_1	$a_1 \cdot 10^6$	T_2	$a_2 \cdot 10^6$	$C_1 \cdot 10^6$	$C_2 \cdot 10^6$	$\frac{8 \cdot 10^6}{27 T_k}$	C	b	$a \cdot 10^{-6}$
Glycerin	373	552	473	610	333	316	—	320	64·8	16·602
Wasser	373	790	473	1600	404	448	464	440	14·91	2·7787
Ameisensäure	323	1050	373	1168	502	479	—	490	31·3	5·227
Quecksilber	273	182	600	182	160	136	—	145	14·145	7·099
Essigsäure	273	1050	373	1220	508	488	498	498	47	7·739
Brom	273	1040	333	1210	539	518	515	515	42·1	6·709
Benzol	333	1320	353	1360	537	524	527·7	524	72·5	10·339
Schwefelkohlenstoff	273	1140	323	1337	565	551	539	550	48·2	7·186
Chloroform	273	1140	228	1370	559	559	556	556	61·55	9·090
Äthylalkohol	273	1060	353	1240	522	501	574	520	47·6	7·506
Methylalkohol	273	1190	343	1410	570	541	578	550	32·08	4·472
Aceton	273	1320	323	1530	607	576	581	581	—	—
Propylacetat	283	1217	363	1518	573	528	539	540	92·42	14·034
Äther	273	1510	308	1790	640	628	635	630	78·4	10·204
Äthylacetat	303	1368	358	1626	578	549	566	560	77·85	11·4
Chlor	247	1620	260	1793	701	704	707	707	35·70	4·168
Kohlendioxyd	248	1590 [1]	—	—	932 [1]	—	974	950	27·1	2·337
Acetylen	182	4890 [1]	264	6850 [1]	874 [1]	906 [1]	955·8	920	32·32	2·88
Sauerstoff	78	3850	105	5690	1955	1893	1920	1920	21·7	0·927
Argon	87	4540	—	—	1973	—	1966	1960	22·2	0·918
Kohlenoxyd	78	4910	—	—	2177	—	2219	2200	—	—
Stickstoff	78	5580	66	4960	2289	2370	2340	2330	26·51	0·933

[1]) Da der Dampfdruck bei diesen Temperaturen ganz bedeutend ist, so ist die Berechnung von C nach Gleichung (6), welche nur für $p = 0$ gilt, ungenau. — C bekommt man zu klein.

In Tabelle 1 ist diese Methode der Konstantenberechnung auf eine Reihe von Flüssigkeiten angewandt worden. Bei der Auswahl der Temperaturen für die Berechnung von C waren folgende Gesichtspunkte massgebend. Erstens soll der Druck nach unserer Grundannahme klein (weniger als eine Atmosphäre) sein, also durften nicht zu hohe Temperaturen gewählt werden; zweitens wurden Temperaturen in der nächsten Nähe des Schmelzpunktes ausgeschlossen, da erfahrungsgemäss dicht oberhalb des Schmelzpunktes Anomalien auftreten. Für jeden Stoff wurde C nach Formel (6) bei zwei verschiedenen Temperaturen (T_1 und T_2) und drittens aus Formel (7) berechnet, wobei aus den oben erwähnten Gründen der grössere Wert auf den aus der höheren Temperatur berechneten Wert der Konstante gelegt wurde. Die Tabelle 1 zeigt, dass die drei Werte sich im allgemeinen nur wenig unterscheiden. Damit wird die Existenz der Wärmeausdehnungskonstante C, welche unserer Methode zugrunde liegt, bestätigt. Sie zeigt auch, dass für einige Flüssigkeiten, wie Alkohol, Wasser und andere, die Konstanz von C sich nicht bestätigen lässt. Diese sind aber, wie bekannt, assoziierende Flüssigkeiten.

Berechnen wir nun aus den Gleichungen (2), (3) und (4) und den Siedevolumina (siehe Tabelle 5) a und b, so sehen wir, dass die auf diesem Wege berechneten Konstanten mit den aus den kritischen Daten erhaltenen a' und b' nicht übereinstimmen.

Tabelle 2.

Stoff	$10^5 \cdot a'$ [1])	$22412^2 \cdot 10^{-6} \cdot a'$	$10^{-6} \cdot a$	$10^6 \cdot b'$ [1])	$22412 \cdot b'$	b
Äther	3464	17·38	10·204	6662	134·4	78·4
Benzol	3727	18·69	10·34	5869	120·27	72·5
Äthylalkohol . . .	2395	12·015	7·506	3753	84·07	47·6
Methylalkohol . .	1898	9·425	4·472	2992	67·62	32·08
Kohlendioxyd . .	716	3·59	2·337	1905	42·67	27·1
Schwefelkohlenstoff	2306	11·625	7·186	3431	76·854	48·2
Sauerstoff. . . .	265	1·33	0·916	1392	31·18	21·7
Acetylen	801	4·02	2·88	2090	46·82	32·32
Äthylacetat . . .	4076	20·45	11·4	6303	141·19	77·85
Chloroform . . .	2930	14·7	9·09	4450	99·68	61·55
Essigsäure . . .	3505	17·58	7·74	4767	106·78	47
Wasser	1089	5·465	2·779	1362	30·51	14·9
Stickstoff	277	1·39	0·946	1763	39·49	26·51
Chlor	1063	5·335	4·168	2050	45·92	35·7
Argon	259	1·3	0·918	1375	30·8	22·2

[1]) Nach Jellineck, Lehrbuch der physikalischen Chemie, Band II, Tabelle 2.

Tabelle 3.

	T	$V_{beob.}$	$V_{ber.}$
Quecksilber	239	14·65	14·665
$b = 14·145$	273	14·75	14·75
$10^{-6} \cdot a = 7·999$	373	15·005	15·005
$m = 200·6$	473	15·20	15·275
	573	15·575	15·585
	623	15·725	15·725
Benzol	273	86·72	87·51
$b = 72·5$	313	91·01	90·79
$10^{-6} \cdot a = 11·41$	353	95·82	95·81
$m = 78·048$	393	101·47	101·59
Essigsäure	292	57·16	57·9
$b = 47$	333	59·67	59·57
$10^{-6} \cdot a = 7·739$	373	62·44	62·5
$m = 60·032$	391	63·94	64·09
Äthylalkohol	273	57·09	57·45
$b = 47·6$	343	61·84	61·99
$10^{-6} \cdot a = 7·506$	351	62·66	62·65
$m = 46·046$	—	—	—
Wasser	273	18	17·32
$b = 14·9$	323	18·233	17·99
$10^{-6} \cdot a = 2·7787$	373	18·78	18·79
$m = 18·016$	—	—	—
Chlor	193	42·7	42·65
$b = 35·7$	233	45·1	45·8
$10^{-6} \cdot a = 4·166$	243	45·54	45·56
$m = 70·9$	—	—	—
Äthylacetat	273	95·89	95·27
$b = 77·85$	313	100·66	100·51
$10^{-6} \cdot a = 11·4$	353	106·83	106·81
$m = 88·08$	—	—	—
Propylacetat	273	112·06	112·3
$b = 92·42$	313	117·81	117·83
$10^{-6} \cdot a = 14·034$	353	124·27	(124·47)
$m = 102·1$	—	—	—
Äther	273	100·62	100·62
$b = 78·4$	308	106·45	106·45
$10^{-6} \cdot a = 10·204$	—	—	—
$m = 74·08$	—	—	—

Setzen wir nun die so berechneten Konstanten in die van der Waalssche Gleichung ein, so müssen die aus der Gleichung berechneten Volumina der Flüssigkeit mit den gemessenen übereinstimmen. Das ist in Tabelle 3 geprüft worden und bestätigt sich mit guter Annäherung.

Es ergibt sich somit, dass die van der Waalssche Gleichung bei Betrachtung der Isobaren von Flüssigkeiten zu viel besserer Übereinstimmung führt, als bei der von Isothermen.

Wir haben jetzt eine Möglichkeit erschlossen, die van der Waalsschen Konstanten auch für Körper zu bestimmen, deren Siedepunkt und kritische Temperatur uns unbekannt sind. Wir können sogar, wie sich aus den C-Werten in Tabelle 1 ergibt, aus dem Wärmeausdehnungskoeffizienten die kritische Temperatur mit guter Annäherung vorausberechnen.

II. Das Theorem der übereinstimmenden Zustände und der ideale van der Waalssche Körper.

Es ist zwar bekanntlich das Verhältnis der Volumina verschiedener Flüssigkeiten bei übereinstimmenden Temperaturen stets das gleiche (Theorem der übereinstimmenden Zustände), jedoch stimmen diese Volumina nicht mit denjenigen überein, welche aus der van der Waalsschen Gleichung in reduzierter Form für den idealen van der Waalsschen Körper folgen würden[1]). Dies scheint dazu zu führen, dass die Erfahrung zwar das Theorem der übereinstimmenden Zustände bestätigt, nicht aber die van der Waalssche Theorie. Legt man jedoch nicht das aus den kritischen Daten berechnete b zugrunde, sondern dasjenige, das wir aus der Wärmeausdehnung oben berechnet haben, so ergibt sich, wie Tabelle 4 zeigt, eine vollständige Übereinstimmung bis auf 0·5% der reduzierten Temperatur, wenn wir von den assoziierten Stoffen absehen.

Schon in Tabelle 1 sahen wir, dass die assoziierenden Flüssigkeiten in bezug auf die Konstanz von C Abweichungen ergeben. Dasselbe sehen wir in Tabelle 4 an den reduzierten Temperaturen $\frac{T}{T_k}$.

Eine weitere Folge des Theorems der übereinstimmenden Zustände sollte sein, dass beim Siedepunkt (wo der Einfluss des Druckes zu vernachlässigen ist) das Volumen der Flüssigkeit überall ungefähr ein konstantes Vielfaches von b wäre. In Wahrheit aber zeigt sich bei

Tabelle 4. $\frac{T}{T_k}$.

[1]) Siehe z. B. Jellineck, Lehrbuch der physikalischen Chemie, Band II, S. 11 und 81 bis 88.

Tabelle 4. $\frac{T}{T_k}$.

		Nicht assoziierende Stoffe				Assoziierende Stoffe			
$d_A =$		0·9449	1·1314	1·1047	1·0765	1·986	1·27727	1·21	0·9674
$T_k =$		466·7	523·1	549·2	565·6	419	594·6	638	516·1
w	Ideal-K.[1]	Äther	Äthylacetat	Propylacetat	Benzol	Chlor	Essigsäure	Wasser	Äthylalkohol
1·3	0·6025	0·602	0·6	0·598	0·605	0·6	0·594	0·652	0·666
1·4	0·699	0·694	0·698	0·689	0·7	0·694	0·691	0·771	0·767
1·5	0·771	0·771	0·769	0·762	0·772	0·766	0·767	0·801	0·824
1·6	0·824	0·824	0·821	0·818	0·828	0·819	0·825 Kohlensäure[2]	0·856	0·877
1·7	0·865	0·865	0·866	0·861	0·871	0·867	0·874	Acetylen[3]	0·905
1·8	0·898	0·899	0·899	0·894	0·903	0·898	0·899	0·913	0·931
1·9	0·922	0·925	0·921	0·921	0·928	0·931	0·925	0·935	0·948
2·0	0·941	0·943	0·941	0·935	0·946	0·947	0·944	0·951	0·961
2·1	0·957	0·958	0·966	0·953	0·958	0·957	—	0·963	0·974
2·2	0·969	0·967	0·9685	0·965	0·971	0·972	0·9687	0·974	0·979
2·3	0·978	0·976	—	0·974	0·9788	0·976	0·9763	0·98	—
2·4	0·984	—	0·983	—	0·9857	—	0·983	0·986	—
2·5	0·991	0·986	—	0·986	0·991	—	—	0·987	0·993
2·6	—	—	—	0·991	—	—	—	—	0·999
2·7	—	—	0·996	0·9935	—	—	—	—	—
2·8	—	0·997	—	—	0·993	—	0·998	—	—

[1]) Nach Clausius-Dalton ($\varphi = 3b$). Phil. Mag. (6) **13**, 517 (1907).
[2]) $d_A = 1·6236$, $T_k = 304$.
[3]) $d_A = 0·7856$, $T_k = 310$.

Anwendung der b aus den kritischen Daten, dass das Siedevolumen v_s z. B. bei Äthyläther sogar kleiner ist als das „unkomprimierbare Volumen“ b. Legen wir dagegen unsere aus der Wärmeausdehnung berechneten b zugrunde, so ergeben sich die Resultate der Tabelle 5, wo w_s gut konstant (zwischen 1·28 und 1·36) ist.

Tabelle 5.

Stoff	T	b	v_s	w_s
Brom	60	42·14	54·38	1·29
Benzol	80·4	72·5	95·82	1·321
Ameisensäure	10·6	31·3	41·2	1·32
Essigsäure	118	47	63·94	1·35
Chloroform	61·2	61·55	81·62	1·33
Schwefelkohlenstoff .	46	48·2	62·36	1·35
Äthyläther	35·5	78·4	106·45	1·36
Äthylalkohol	78	47·6	62·66	1·316
Glycerin	290	64·79	—	—
Wasser	100	14·89	18·78	1·261
Methylalkohol . . .	66	32·08	42·66	1·33
Chlor	— 33·7	35·7	45.54	1·276
Sauerstoff	— 182	28·03	21·7	1·291
Argon	— 187	22·2	28·4	1·28
Stickstoff	— 195·5	26·51	34·81	1·313
Äthylacetat	77	77·85	106·31	1·369

III. Die reduzierte Zustandsgleichung.

Da nach unserer Methode die Bestimmung der Konstanten a und b ganz unabhängig von den kritischen Daten ist, und wir dabei viel bessere Resultate erzielten, als mit den aus den kritischen Daten berechneten a und b, so ist es wünschenswert, auch die Reduzierung der Zustandsgleichung ganz unabhängig von den kritischen Daten zu machen:

Wir nehmen für diese Reduzierung:

1. Als Volumeinheit das minimale Volumen, d. h. b;
2. Als Druckeinheit den maximalen inneren Druck, d. h. $\frac{a}{b^2}$;
3. Als Temperatureinheit diejenige Temperatur, für welche $CT = 1$ oder $T = \frac{1}{C} = \frac{a}{Rb}$ ist. Dann sieht die reduzierte Zustandsgleichung so aus:

$$\left(p_r + \frac{1}{w^2}\right)(w - 1) = T_r. \tag{8}$$

p_r, w und T_r nennen wir nicht „reduzierte", sondern „relative" Druck, Volum und Temperatur, um Verwechslungen mit den gewöhnlichen reduzierten Grössen zu vermeiden. Die reduzierte Wärmeausdehnungsgleichung (bis zum Siedepunkte) hat dann folgende Gestalt:

$$w = \frac{2}{1 + \sqrt{1 - 4T_r}}. \tag{9}$$

IV. Die relative Wärmeausdehnung der Flüssigkeiten bis zum kritischen Zustande und ihre Gleichung.

Wir haben bereits gesehen, dass die aus der van der Waalsschen Zustandsgleichung abgeleitete Gleichung

$$w = \frac{2}{1 + \sqrt{1 - 4CT}} = \frac{2}{1 + \sqrt{1 - 4T_r}} \tag{9}$$

mit guter Annäherung den faktischen Gang der Wärmeausdehnung bis zum Siedepunkte darstellt.

Wir haben auch gesehen, dass bei den nicht assoziierenden Flüssigkeiten die Wärmeausdehnung vom Siedepunkte bis zur unmittelbaren Nähe des kritischen Punktes ganz genau den Daten des idealen van der Waalsschen Körpers entspricht.

Jedoch sind die Wege für die Berechnung dieser Ausdehnung des idealen van der Waalsschen Körpers unter seinem eigenen Dampfdruck von T_s bis T_k so kompliziert, dass es ganz unmöglich ist, theoretisch die Gleichung dieser Ausdehnung zu ermitteln. Da aber die Ermittlung dieser Gleichung von grossem Wert ist, so haben wir den so häufig benutzten Weg eingeschlagen: nämlich eine für die einfachsten Bedingungen theoretisch ermittelte Gleichung später mit Hilfe empirischer Modifikationen komplizierteren Bedingungen anzupassen.

Wir gingen von der theoretischen Gleichung (9) aus, die schon rein mathematisch nur bis zu $T_r = \frac{1}{4}$ und $w = 2$ gelten kann, und versuchten sie so weit zu modifizieren, dass sie bis zum kritischen Punkte, d. h. bis $T_r = \frac{8}{27}$ und $w = 3$ gelten kann.

Dazu ist nötig:

1. Unter der Wurzel anstatt $1 - 4T_r$ $1 - \frac{27}{8} T_r$ einzusetzen.
2. Im Zähler anstatt 2 3 einzusetzen.
3. Zur Wurzel den Koeffizienten 2 hinzuzufügen, damit bei $T_r = 0$ $w = 1$ wird.

Wir werden also mit der Gleichung

$$w = \frac{3}{1+2\sqrt{1-\frac{27}{8}T_r}}$$

versuchen, ob sie die dem idealen van der Waalsschen Körper entsprechenden Daten gibt.

Beim Versuch zeigt sich aber, dass diese Gleichung noch eine kleine Umänderung benötigt, und zwar soll sie so aussehen:

$$w = \frac{3}{1+2\sqrt[12]{1-\frac{27}{8}T_r}}. \qquad (10)$$

Dann stimmt sie, wie Tabelle 6 zeigt, sehr genau in dem Temperaturgebiet von $T = 0{\cdot}6\,T_k$ bis $T = T_k$.

Tabelle 6.

Vergleich der Formel (10) mit der van der Waalsschen Zustandsgleichung und mit den experimentellen Angaben der Tabelle 4.

W	T_1	T_2	T_3
1·2	0·47	0·4816	—
1·25	0·5416	0·5484	—
1·3	0·6025	0·606	—
1·4	0·699	0·699	0·695
1·5	0·771	0·770	0·768
1·6	0·824	0·824	0·8225
1·7	0·865	0·865	0·867
1·8	0·898	0·898	0·900
1·9	0·922	0·923	0·925
2·0	0·941	0·942	0·943
2·1	0·957	0·957	0·9565
2·2	0·969	0·969	0·969
2·3	0·978	0·978	0·9765
2·4	0·984	0·984	0·984
2·5	0·991	0·991	0·988
2·8	—	0·9988	0·9981

T_1 = aus der van der Waalsschen Zustandsgleichung ausgewertet nach Clausius-Dalton ($\varphi = 3b$), Phil. Mag. (6) **13**, 517 (1907).
T_2 = berechnet nach Formel (10).
T_3 = Mittelwert nach Tabelle 4.

Um jetzt die Gleichung (10) wie auch Gleichung (9) einer genaueren Prüfung zu unterziehen, und dadurch auch die Methode der Berechnung von b und C zu verbessern, können wir folgendermassen verfahren.

Die Gleichung

$$\frac{w-1}{w^2 T} = C$$

führt zur Gleichung:

$$\frac{d(d_A - d)}{d_A^2 T} = C_1. \tag{9a}$$

Die Gleichung

$$w = \frac{3}{1 + 2\frac{1}{12}\sqrt{1 - \frac{27}{8} CT}}$$

führt zur Gleichung:

$$\frac{3848\, d_A^2 + 3456\, d(2 d_A - 3 d)}{16875\, d_A^2 T} = C_2$$

oder:

$$\frac{1{\cdot}1135\, d_A^2 + d(2 d_A - 3 d)}{4{\cdot}8828\, d_A^2 T} = C_2 \tag{10a}$$

wo $d_A = \frac{m}{b}$ die Dichte bei $v = b$ oder $w = 1$ und d die Dichte bei der Temperatur T ist.

Da für eine Reihe von Stoffen, für welche wir früher schon b bestimmt haben, genaueste Messungen ihrer Dichte bei verschiedenen Temperaturen (hauptsächlich durch Young 1910) vorliegen, so können wir mit Hilfe der Formeln (9a) und (10a) die Konstanz von C prüfen.

Die Prüfung ist in den Tabellen 7 durchgeführt. Zur rechnerischen Vereinfachung sind anstatt C_1 und C_2 $A_1 = d_A^2 C_1$ und $A_2 = 4{\cdot}8828\, d_A^2 C_2$ berechnet, welche ebenfalls konstant sein sollen.

Die Genauigkeit der Gleichung (10) können wir noch bedeutend vergrössern. In die Gleichungen (9a) und (10a) kommt die Grösse

$$d_A = \frac{m}{b}$$

hinein; da b auf Grund unserer ersten nicht sehr genauen Bestimmung von C und auf Grund nur eines Volumwertes v_s berechnet ist, so ist auch die Berechnung von d_A nicht ganz genau und kann jetzt auf Grund der Angaben über A_2 korrigiert werden.

Dieser Korrektion legen wir folgende Betrachtung zugrunde: Schreiben wir

$$F(d_A, d) = 1{\cdot}1135\, d_A^2 + d(2 d_A - 3 d)$$

so ist

$$\frac{\delta F(d_A, d)}{F(d_A, d)} = \frac{(2{\cdot}227\, d_A + 2 d)\, d_A}{1{\cdot}1135\, d_A^2 + d(2 d_A - 3 d)} \cdot \frac{\delta d_A}{d_A} = K \frac{\delta d_A}{d_A}$$

(wobei δ für das gewöhnliche Differentiationszeichen d gesetzt ist), so

Tabelle 7.
Die Wärmeausdehnungskonstante.

Stoff =	Benzol		Fluorbenzol		Chlorbenzol		Brombenzol	
d_A =	1·0725		1·25		1·308		1·7385	
b =	72·79		76·86		86·02		90·29	
T	d	A'_2	d	A'_2	d	A'_2	d	A'_2
273	0·9001	2906	1·0465	3921	—	—	—	—
313	0·8576	2918	0·9986	3976	1·0846	3868	—	—
353	0·8145	2937	0·9496	4001	1·0419	3884	1·4142	6464
393	0·7702	2937	0·8955	4002	0·996	3900	1·3583	6494
433	0·7185	2939	0·8363	4000	0·948	3896	1·2994	6507
473	0·6605	2936	0·7671	4000	0·8955	3888	1·2385	6490
513	0·5851	2940	0·6789	4002	0·8356	3887	1·1689	6491
533	0·5328	2950	0·5163	4017	0·8016	3887	1·131	6491
543	—	—	—	—	0·7834	3886	1·11	6497
553	0·4574	2954	0·5133	4035	—	—	—	—
561	0·3856	2950	—	—	—	—	—	—
602·2	—	—	—	—	0·6411	3897	—	—
621	—	—	—	—	0·553	3911	—	—
631·8	—	—	—	—	0·44	3914	—	—
T_k =	561·6		559·55		632·3		670	
$10^6 \cdot A'_3$ =	2939		4001		3887		6495	
$10^6 \cdot C$ =	523·3		531·4		465·3		440·3	
$\frac{8 \cdot 10^6}{27\,T_k}$ =	527		533·1		468·6		442·2	
$10^{-6} \cdot a$ =	11·42		11·875		15·178		16·836	
Max. Abw.	$\frac{2954-2939}{2939} = 5‰$		$\frac{4035-4001}{4001} = 8‰$		$\frac{3914-3887}{3887} = 7‰$		—	

dass z. B. eine Änderung von d_A um $1‰$ eine Änderung von $F(d_A, d)$ und dadurch auch von A_2 um

$$\frac{(2{\cdot}227\,d_A + 2\,d)\,d_A}{1{\cdot}1135\,d_A^2 + d(2\,d_A - 3\,d)}\ ‰ \quad \text{bewirkt.}$$

Setzen wir nun

$$d = {}^4/_5\,d_A;\quad d = {}^3/_4\,d_A;\quad d = {}^2/_3\,d_A;\quad d = {}^1/_2\,d_A;\quad d = 0{\cdot}4\,d_A,$$

was

$$w = {}^5/_4;\ {}^4/_3;\ {}^3/_2;\ 2;\ 2{}^1/_2$$

entspricht, so bekommen wir

$$K = 4{\cdot}8 - 4 - 3{\cdot}2 - 2{\cdot}4 - 2{\cdot}1.$$

Die Änderungen von d_A bewirken also grössere Änderungen von A_2 bei niedrigeren und kleinere bei höheren Temperaturen. Darum

Tabelle 7a.
Die Wärmeausdehnungskonstante.

Stoff =	*n*-Hexan		*n*-Heptan		*n*-Oktan		*Di-i*-propyl	
d_A =	0·8388		0·8483		0·8575		0·845	
b =	102·7		118·05		133·17		101·94	
T	d	A_2	d	A_2'	d	A_2'	d	A_2'
273	0·6769	1904	0·7005	1899	0·7185	1841	0·6795	2044
313	0·6412	1998	0·6665	1915	0·686	1862	0·6432	2048
358	0·6022	1998	0·6311	1918	0·6525	1869	0·6039	2043
393	0·5588	1995	0·5931	1916	0·6168	1870	0·5589	2042
433	0·5063	1994	0·5481	1916	0·5772	1868	0·5049	2040
473	0·4365	1995	0·4952	1914	0·5317	1867	0·4274	2048
493	0·381	2001	—	—	—	—	0·3565	2059
499·5	—	—	—	—	—	—	0·2967	2067
503	0·3329	2004	—	—	—	—	—	—
506	—	—	—	—	—	—	—	—
513	—	—	0·4177	1928	0·4732	1868	—	—
533	—	—	0·3457	1931	0·4364	1868	—	—
543	—	—	—	—	—	—	—	—
553	—	—	—	—	0·3818	1873	—	—
563	—	—	—	—	0·3365	175	—	—
T_k =	—		539·85		569·2		500·35	
$10^6 \cdot A_2'$ =	1995		1915		1868		2041	
$10^6 \cdot C$ =	582·3		544·6		521		585	
$\frac{8 \cdot 10^6}{27\, T_k}$ =	—		548·3		520·5		592·1	
$10^{-6} \cdot a$ =	14·497		17·796		21·006		14·306	
Max. Abw.	$\frac{2004-1995}{1995} = 3{\cdot}5^0/_{00}$		$\frac{1931-1915}{1915} = 8^0/_{00}$		$\frac{1875-1868}{1868} = 4^0/_{00}$		$\frac{2067-2041}{2041} = 18^0/_{00}$	

wird beim systematischen Wachsen von A_2 mit der Temperatur die Inkonstanz durch Vergrösserung von d_A, im entgegengesetzten Fall durch Verkleinerung von d_A vermindert, und zwar muss die prozentuale Änderung von d_A ungefähr um

$$2{\cdot}4\,(4{\cdot}77 - 2{\cdot}4 \approx 2{\cdot}4)$$

mal kleiner sein als der durch die systematische Inkonstanz bedingte Unterschied der Werte von

$$A_2 \text{ für } w = {}^5/_4 \text{ und } w = 2.$$

Die unsystematisch wechselnde Inkonstanz kann selbstverständlich durch Korrektion von d_A nicht beseitigt werden. Wir können auf solche Weise durch kleine Korrektion von d_A die Inkonstanz von A_2 und C herabdrücken. Dabei wird auch der Wert von C geändert nach

Tabelle 7b.

Die Wärmeausdehnungskonstante.

Stoff =	Äthyläther				Äthylacetat			Propylacetat			
d_A =	0·9449 — 0·942				1·1314			1·1047 — 1·096			
b =	78·4 — 786·2				77·85			92·42 — 93·15			
T	d	A_1	A_2	A'_2	d	A_1	A_2	d	A_1	A_2	A'_2
273	0·7362	562·7			0·9244	701		0·9102	648		
293	0·7135	563·4	278·3	2749	0·9001	710	3520	0·8884	656	3254	3131
313	0·6894	562·7			0·8762	714		0·8663	660		
333	0·6658	558	277	2741	0·8508	717	3540	0·8435	662	3266	3162
353	—	—	—	—	0·8245	717	—	0·8201	662	—	—
373	0·6105	—	276·1	2737	0·7972	714	3545	0·7957	659	3262	3169
413	0·5385	—	276·4	2742	0·7578	—	3539	0·7435	—	3251	3168
433	0·4947	—	—	2740	—	—	—	—	—	—	—
453	0·4268	—	—	2751	0·6653	—	3538	0·6835	—	3238	3164
463	0·3663	—	—	2753	—	—	—	—	—	—	—
466	0·3300	—	—	2754	—	—	—	—	—	—	—
493	—	—	—	—	0·5648	—	3542	0·6087	—	3228	3162
513	—	—	—	—	0·4778	—	3551	—	—	—	—
522	—	—	—	—	0·3839	—	3565	—	—	—	—
533	—	—	—	—	—	—	—	0·4908	—	—	3171
543	—	—	—	—	—	—	—	0·4333	—	—	3173
548	—	—	—	—	—	—	—	0·3769	—	—	3169
T_k =	466·7				523·1			549·2			
$10^6 \cdot A'_2$ =	2740				3541			3163			
$10^6 \cdot C$ =	632				565·5			539·3			
$\frac{8 \cdot 10^6}{27\,T_k}$ =	631				566			539·5			
$10^{-6} \cdot a$ =	10·229				11·125			14·181			
Max. Abw.	$\frac{2754-2740}{2740} = 5‰$				$\frac{3565-3541}{3541} = 7‰$			$\frac{3173-3163}{3163} = 3‰$			

folgender Rechnung: Ist die zu beseitigende maximale systematische Inkonstanz m ‰, so ist die Korrektion von d_A $\frac{m}{2{\cdot}4}$ ‰ und die Vergrösserung von A_2 bei den höchsten Temperaturen auch m ‰. Darum ändert sich

$$C_2 = A_2 \cdot 4{\cdot}8828\, d_A^3 \quad \text{um} \quad \frac{m}{6}\,‰ = \left(m - \frac{2m}{2{\cdot}4}\right)‰.$$

Dabei ist m positiv, wenn A_2 mit der Temperatur wächst und negativ im umgekehrten Fall.

Auf diesem Wege sind in den Tabellen 7 d_A und A_2 bestimmt, sowohl für die Verbindungen, für welche wir schon aus Tabelle 1 das ungefähre b hatten, als auch für die anderen.

Tabelle 7c.
Die Wärmeausdehnungskonstante.

Stoff =	Methylalkohol		Äthylalkohol		Essigsäure		Methylacetat	
d_A =	0·98		0·9695		1·26		1·188	
b =	32·69		47·5		47·65		62·32	
T	d	A_2'	d	A_2'	d	A_2'	d	A_2'
273	0·8100	2529	0·8065	2412	1·0697	3475	0·9593	4020
313	0·7740	2525	0·7722	2412	1·0284	3790	0·9075	4020
353	0·4335	2533	0·7348	2413	0·9833	3808	0·8519	4016
393	0·6900	2531	0·6925	2420	0·9362	3814	0·7893	4016
433	0·6340	2558	0·6329	2476	0·8829	3819	0·7133	4016
473	0·5530	2600	0·5569	2585	0·8265	3809	0·61	4027
493	0·4900	2644	—	—	—	—	—	—
503	0·4410	2673	0·4550	2600	—	—	0·4527	4040
506	—	—	—	—	—	—	0·3995	4048
513	0·3705	2696	0·3825	2630	0·7571	3813	—	—
515·5	—	—	0·3419	2634	—	—	—	—
553	—	—	—	—	0·6629	3833	—	—
593	—	—	—	—	0·4615	3865	—	—
T_k =	513		516·1		594·6		506·7	
$10^6 \cdot A_2'$ =	2532		2416		3813		4017	
$10^6 \cdot C$ =	539·4		525		493·7		582·2	
$\frac{8 \cdot 10^6}{27\, T_k}$ =	577·6		574·1		498·5		584·7	
$10^{-6} \cdot a$ =	4·976		7·427		7·924		8·788	

Für einige Stoffe (Tabelle 7b und 7d) haben wir auch die ursprünglichen d_A, b (aus Tabelle 1) und A_2 angebracht, um die Wirkung der Korrektion zu illustrieren.

Die Tabellen 7 bis 7e zeigen uns folgendes:

1. A_1 gibt im Gebiete bis zum Siedepunkte Schwankungen bis 2% (Tabelle 7b und 7d). Beschränkt man sich aber auf das Temperaturintervall von 40—80°, welches den Siedepunkt enthält, so ist die Konstanz ausgezeichnet — bis 1‰. Diese Werte von A_1 sollen deshalb auch massgebend für die Berechnung von C sein. (In Tabelle 1 und 5 haben wir auch C und b auf Grund der dem Siedepunkt näheren Daten bestimmt.)

2. In einem viel weiteren Temperaturgebiet bestätigt sich die Konstanz von A_2. Dieses Gebiet fängt unterhalb $T = 0{\cdot}6\, T_k$ an, wie es auch theoretisch sein soll; es endet aber nicht bei $T = T_k$ sondern bedeutend früher.

Dabei ist noch ganz klar folgender Zusammenhang mit der Assoziationsneigung des Stoffes ausgesprochen:

Tabelle 7d.
Die Wärmeausdehnungskonstante.

Stickstoff $d_A = 1{\cdot}0484$ $b = 26{\cdot}78$			Chlor $d_A = 1{\cdot}986$ $b = 35{\cdot}7$ $d_A = 1{\cdot}965$ $b = 36{\cdot}06$				
T	d	A	T	d	A_1	A_2	A_2'
67·45	0·85	12436	213	1·6167	280	13931	13202
73	0·8265	12436	233	1·572	279	13809	13150
77·9	0·8043	12448	253	1·523	279	13747	13147
90·5	0·7433	12430	273	1·469	279		
111·8	0·6071	12441	293	1·4118	277	13702	13202
123·25	0·4799	12482	333	1·283		13648	13223
$T_k =$	126·2				419		
$10^6 \cdot A =$	12437				13210		
$10^6 \cdot C =$	2315·5				700·6		
$\frac{8 \cdot 10^6}{27\, T_k} =$	2348				707		
$10^{-6} \cdot a =$	0·9498				4·226		
Max. Abw.	$\frac{12492 - 12437}{12437} = 4‰$						

Tabelle 7e.
Wärmeausdehnungskonstante.

Argon: $10^6\, C = 1944{\cdot}5$ $d_A = 1{\cdot}762$; $C = 22{\cdot}63$			Acetylen: $10^6\, C = 953{\cdot}6$ $d_A = 0{\cdot}806$; $C = 32{\cdot}29$			Kohlendioxyd: $10^6\, C = 969{\cdot}9 - 972{\cdot}8$ $d_A = 1{\cdot}64 - 1{\cdot}65$; $C = 26{\cdot}83 - 26{\cdot}67$			
T	d	A_2	T	d	A_2	T	d	A_2(1·64)	A_2(1·65)
90	1·374	29290	249·85	0·5185	3014	239·1	1·071	12825	13063
97·7	1·32482	29285	279·2	0·4434	3025	261·6	0·980	12701	12918
111·85	1·22414	29286	285·15	0·4295	3024	271·5	0·924	12731	12935
122·35	1·13851	29271	290·2	0·4120	3026	275·1	0·906	12737	12936
132·9	1·03456	29285	293·4	0·3987	3030	279·1	0·882	12734	12928
137·6	0·97385	29387	297·2	0·3814	3034	283·1	0·856	12732	12922
141·55	0·91499	29458	302·1	0·3559	3035	287·1	0·822	12762	12950
147·9	0·77289	29662	305·25	0·3315	3040	291·1	0·786	12770	12957
						295·1	0·743	12783	12969
		29285			3025	298·1	0·703	12793	12978
	$10^{-6} \cdot a = 0{\cdot}955$				2·78				
	$a/b^2 = 1865$				2666			12734	12928

a) Das Gebiet der Konstanz von A_2 endet am frühesten — ungefähr bei $T = 0{\cdot}85\, T_k$ — und die Abweichungen von A_2 in weiterem Gebiet sind am stärksten — bis 90‰ — bei den bekanntlich stark assoziierten Alkoholen (Tabelle 7c).

b) Später ($T = 0{\cdot}9\ T_k$) endet die Konstanz von A_2 und viel kleiner sind die weiteren Abweichungen (bis 14 ‰) bei der weniger assoziierenden Essigsäure (Tabelle 7c).

c) Noch weiter erstreckt sich das Gebiet der Konstanz von A_2 und ganz klein sind die weiteren Abweichungen bei den am wenigsten assoziierenden Estern, Äthern, Kohlenwasserstoffen und Halogenverbindungen (Tabelle 7, 7a, 7b).

Da die „nicht assoziierenden" Stoffe doch in geringem Masse assoziieren, so geben uns diese Resultate hinreichenden Grund anzunehmen, dass: „abgesehen von der Assoziation", die Gleichung (10) im Gebiet von $0{\cdot}6\ T_k$ bis zur unmittelbaren Nähe des kritischen Punktes die Wärmeausdehnung wiedergibt.

Da die Gleichung (10), wie wir schon früher gesehen haben, der Wärmeausdehnung des idealen van der Waalsschen Körpers genau entspricht, so bestätigen diese Resultate wiederum die Ergebnisse der Tabelle 4 und die volle Gültigkeit der van der Waalsschen Zustandsgleichung für die Flüssigkeiten im Gebiete vom Siedepunkte bis zum kritischen Punkte.

Die Gleichung (10) schafft auch eine richtige Basis für die genaue Berechnung von C, d_A, b und a; sie ist deshalb ein wichtiger Fortschritt im Sinne der Vervollständigung unserer Methode.

Um jetzt nach den Schwankungen von A_2 die entsprechenden Abweichungen von w zu bestimmen, können wir folgendermassen verfahren:

Aus Gleichung (10a) bekommen wir:

$$\frac{\partial A_2}{A_2} = -\frac{\partial d}{d} \cdot \frac{2d(3d - d_A)}{1{\cdot}1135 d_A^3 + d(2d_A - 3d)} = -K\frac{\partial d}{d}.$$

Bei $d = {}^4/_5 d_A,\ {}^3/_4 d_A,\ {}^1/_2 d_A$

(entsprechend $w = {}^5/_4 - {}^4/_3 - {}^3/_2 - 2$)

ist $K = 2{\cdot}8 - 2 - 1{\cdot}2 - 0{\cdot}37.$

Auf Grund dieser Zahlen können wir die prozentuellen Abweichungen von w nach den Schwankungen von A_2 berechnen.

In unseren Tabellen haben wir mit einer Strichlinie die Grenzen des Gebiets, in welchem die Abweichungen von w unterhalb 1 ‰ bleiben, gekennzeichnet; bei den wenig assoziierenden Stoffen ist die oberste Grenze nicht weit von T_k.

Unterhalb der untersten Grenze gibt A Abweichungen immer im Sinne der Verminderung; dem entspricht die Abweichung von d im Sinne der Vergrösserung.

Anderseits gibt die Gleichung (10a) immer grössere Werte für d als Gleichung (9a), da

$$1{\cdot}1135\,d_A^3 + d(2\,d_A - 3\,d) - 4{\cdot}8828\,d(d_A - d)$$
$$= d_A^3\,(1{\cdot}1135 - 2{\cdot}8828\,d_r + 1{\cdot}8828\,d_r^2) > 0$$

und

$$\frac{\partial A_2}{\partial d} < 0$$

bei

$$d_r = \frac{d}{d_A} > {}^1/_3.$$

Hieraus folgt, dass auch im Temperaturgebiet vom Schmelzpunkt bis zu $T = 0{\cdot}6\,T_k$ die Gleichung (10) zutreffender als Gleichung (9) ist.

Die Anwendbarkeit der Gleichung (10) und (10a) dehnt sich deshalb bis zum Schmelzpunkte aus.

Nach den Angaben der Tabellen 7 bis 7e betragen die Abweichungen der experimentellen d im Gebiet $T < 0{\cdot}6\,T_k$ weniger als $5\,{}^0/_{00}$. Bei Anwendung der Gleichung (9) (Tabelle 3) waren die Abweichungen grösser.

Setzen wir in der Gleichung (10a)

$$\frac{d}{d_A} = d_r \quad \text{und} \quad C\,T = T_r,$$

so bekommen wir

$$3\,d_r^2 - 2\,d_r + 4{\cdot}8828\,T_r - 1{\cdot}1135 = 0$$

oder

$$(d_r - {}^1/_3)^2 = -\,1{\cdot}6276\,(T_r - {}^8/_{27}). \tag{10b}$$

Das ist die Gleichung einer Parabel, welche den Scheitel im kritischen Punkte ($d_r = {}^1/_3$, $T_r = {}^8/_{27}$) hat, deren Achse zur T_r-Achse parallel ist und die sich gegen abnehmendes T_r hin erstreckt.

Auf ähnliche Weise führt die Gleichung (9a)

$$d(d_A - d) = d_A^2\,C\,T$$

zur Gleichung

$$(d_r - {}^1/_2)^2 = -\,(T_r - {}^1/_4). \tag{9b}$$

Das ist wiederum die Gleichung einer Parabel, deren Scheitel im Punkte ($d_r = {}^1/_2$, $T_r = {}^1/_4$) liegt, deren Achse der T_r-Achse parallel ist und die sich gegen abnehmendes T_r erstreckt. Die Parabel (10b) ist auf Fig. 1 dargestellt und mit den experimentellen Kurven für Benzol, Äthyläther, Essigsäure und Äthylalkohol (Vertretern der verschiedenen Stufen der Assoziation) verglichen.

Es ist zuletzt noch folgendes zu bemerken:

Die Tabellen 7 bis 7e zeigen, dass, mit Ausnahme der Alkohole, welche auch in anderen Hinsichten eine Ausnahme bilden, C nur ganz

wenig von dem Wert $^8/_{27}\,T_k$ abweicht (max. bis 12‰, durchschnittlich um 6‰). Wenn wir sie nun auf die Berechnung der Wärmeausdehnung innerhalb der Grenzen des gewöhnlichen flüssigen Zustandes — vom Schmelzpunkte bis zum Siedepunkte — beschränken wollen, wobei w von $^7/_6$ bis zu $^4/_3$ schwankt, so ist es leicht, sich zu überzeugen,

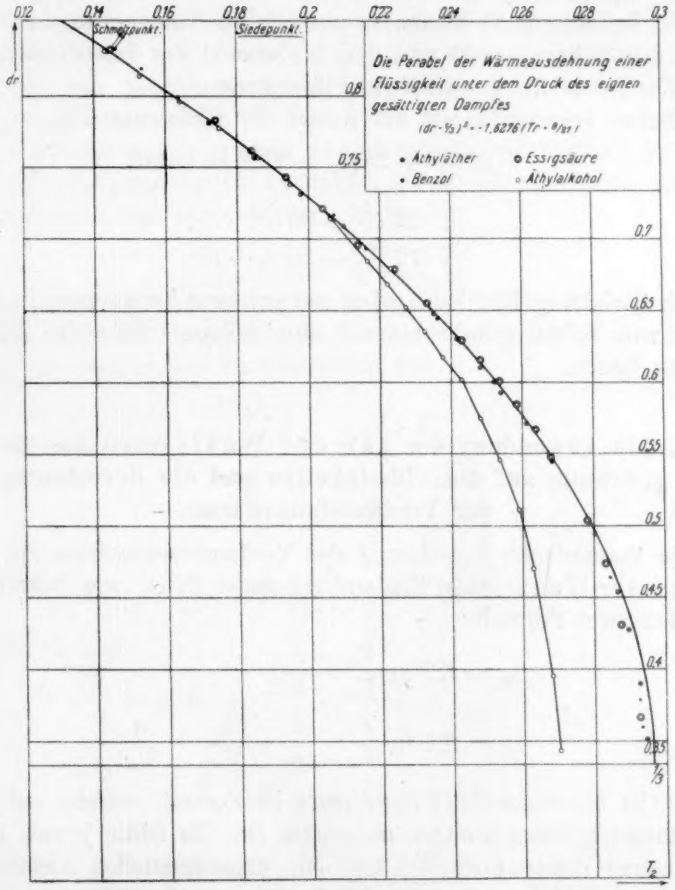


Fig. 1.

dass die oben erwähnte Abweichung von C um 6‰ bei der Berechnung von w zu einem Fehler von max. 2‰ führen kann.

Es genügt also T_k präzis zu bestimmen, um die Wärmeausdehnung vom Schmelzpunkte bis zum Siedepunkte ziemlich genau berechnen zu können.

Wenn wir, wie üblich, V in Teilen von V ausdrücken wollen, so bekommen wir auf Grund der Gleichung (9):

$$V = V_0 \frac{T_k^{1/2} + (T_k - 325)^{1/2}}{T_k^{1/2} + (T_k - 1{\cdot}19\,T)^{1/2}}. \tag{9c}$$

Die Gleichung (9c) kann ebenso oberhalb wie unterhalb $t = 0^\circ$ und bei beliebigem T_k dienen, wenn nur die Temperatur $t = 0^\circ$ zwischen dem Schmelzpunkt und dem Siedepunkt des betreffenden Stoffes liegt, das heisst für gewöhnliche Flüssigkeiten.

Ebenso bekommen wir auf Grund der Gleichung (10):

$$V[12\,T_k^{1/2} + 25\,(T_k - T)^{1/2}] = \text{konst.}$$

oder

$$V = V_0 \frac{12\,T_k^{1/2} + 25\,t_k^{1/2}}{12\,T_k^{1/2} + 25\,(t_k - t)^{1/2}}. \tag{10c}$$

Die Gleichung (10c) kann schon mit gewisser Annäherung im ganzen Gebiet vom Schmelzpunkt bis zur unmittelbaren Nähe des kritischen Punktes dienen.

V. Die Anwendung der van der Waalsschen Zustandsgleichung auf die Flüssigkeiten und die Berechnung der Verdampfungswärme.

Die theoretische Berechnung der Verdampfungswärme auf Grund der van der Waalsschen Zustandsgleichung führt, wie bekannt, zu folgenden zwei Formeln:

$$\lambda_1 = RT \ln \frac{V_D - b}{V_{Fl} - b} \tag{11}$$

$$\lambda_2 = RT \ln \frac{V_D - b}{V_{Fl} - b} + \frac{a}{V_{Fl}} - \frac{a}{V_D}. \tag{12}$$

(12) ist die sogenannte Stephansche Formel, welche auf Grund hydrostatischer Betrachtungen aufgestellt ist. Es fehlte jedoch für die Vergleichung dieser Formeln mit den experimentellen Angaben die nötige Basis, so lange die Anwendung der van der Waalsschen Zustandsgleichung auf die Flüssigkeiten im ganzen noch sehr problematisch war.

Ausserdem konnte man in die Formeln nicht den aus den kritischen Daten ermittelten Wert von b einsetzen; — oft ist dieser Wert grösser als V_{Fl} — und man musste auf verschiedenen unsicheren Wegen den für diese Formeln passenden Wert von b bestimmen.

Soweit dennoch solche Vergleiche der Formel (11) mit den experimentellen Angaben durchgeführt wurden, ergaben sich sehr unbefriedigende Resultate: die Abweichungen sind sehr gross (bis 100%) und immer im Sinne der Verkleinerung [1]).

Nachdem wir nun neue Grundlagen für die Anwendung der van der Waalsschen Zustandsgleichung auf die Flüssigkeiten und für die Bestimmung von b und C aus den Flüssigkeitsdaten gewonnen haben, wollen wir von neuem versuchen, die Formel (11) und (12) mit der Erfahrung zu vergleichen.

Wir können dabei, so lange es sich um die Verdampfung bei nicht zu hoher Dampfspannung (bis zu einigen Atmosphären) handelt, folgende Vereinfachungen der Formeln vornehmen:

1. $$V_D - b = V_D = \frac{RT}{p},$$

da b sehr klein im Vergleich mit V_D ist und der Dampf bei kleinen Drucken als ideales Gas zu betrachten ist.

2. $$\frac{a}{V_{Fl}} - \frac{a}{V_D} = \frac{a}{V_{Fl}^2} V_{Fl} - \frac{a}{V_D^2} V_D$$

$$= \frac{a}{V_{Fl}^2}(V_{Fl} - b) \cdot \frac{V_{Fl}}{V_{Fl} - b} - \frac{a}{V_D^2}(V_D - b)$$

$$= RT \frac{b}{V_{Fl} - b} = \frac{RT}{W - 1}.$$

Hieraus folgt:

$$\frac{\lambda_1}{T} = R \ln \frac{RT}{p(V_{Fl} - b)} = R \ln \frac{RT}{pb(W - 1)},$$

$$\frac{\lambda_2}{T} = \frac{\lambda_1}{T} + R \frac{b}{V_{Fl} - b} = \frac{\lambda_1}{T} + \frac{1{\cdot}98}{W - 1}$$

oder

$$\lambda_1 = 4{\cdot}57 \log \frac{82\,T}{p(V_{Fl} - b)} = 4{\cdot}57 \log \frac{82\,T}{pb(w - 1)}, \quad (11a)$$

$$\lambda_2 = \lambda_1 + \frac{1{\cdot}98}{w - 1}. \quad (12a)$$

Am bequemsten ist die Anwendung dieser Gleichungen beim Siedepunkte, wo $p = 1$ ist. Die meisten Angaben beziehen sich auch auf

[1]) Siehe Nernst, Theoret. Chemie, 7. Aufl., S. 238.

T_s. Zur Anwendung dieser Gleichung ist es nötig, b und v_s (damit auch schon w_s) zu bestimmen. In diesem Sinne teilen sich die in unseren Tabellen angegebenen Stoffe in folgende Gruppen:

A. Stoffe, für die wir bereits b bestimmt haben und V experimentell bestimmt ist.

B. Stoffe, für die V experimentell bestimmt, b nach der Formel

$$b = \frac{V(1+\sqrt{1-4CT})}{2} = \frac{V}{2}\left(1+\sqrt{1-\frac{32T}{27T_k}}\right)$$

und w nach der Formel

$$w = \frac{2}{1+\sqrt{1-\frac{32T}{27T_k}}}$$

berechnet ist.

C. Stoffe, für die V experimentell bestimmt, b nach der Formel

$$b_m = \Sigma\, b_A$$

und w nach

$$w = \frac{V}{b} \quad \text{berechnet ist.}$$

D. Stoffe, für die b nach der Formel

$$b_m = \Sigma\, b_A$$

und w nach der Formel

$$w = \frac{2}{1+\sqrt{1-4CT}} = \frac{2}{1+\sqrt{1-\frac{32T}{27T_k}}}$$

berechnet ist.

Für die letzten drei Gruppen ist die Berechnung nur eine angenäherte; das ist aber nicht wichtig, weil die direkte experimentelle Bestimmung der Verdampfungswärme sehr ungenau ist — die Angaben verschiedener Forscher ergeben Differenzen bis 5% und mehr.

Daher kann auch die in den beigefügten Tabellen durchgeführte Vergleichung von $\lambda_{ber.}$ und $\lambda_{beob.}$ nicht die genaue Prüfung der Formeln (11a) und (12a) bezwecken, sondern lediglich ihre allgemeine Abschätzung.

Es ergibt sich folgendes:

1. Die Formel (11a) versagt gänzlich.

2. Für die nicht assoziierenden Flüssigkeiten stimmt die Formel (12a) sehr gut mit der Erfahrung überein (Tabelle 8 bis 8c) — die Abweichungen sind unterhalb der Grenzen der möglichen Versuchsfehler.

Tabelle 8.

Tabelle 8. Berechnung der Verdampfungswärme beim Siedepunkte für nicht assoziierende

Tabelle 8.

Theoretische Berechnung der Verdampfungswärme beim Siedepunkte für nicht assoziierende (und nicht ionisierte) Flüssigkeiten.

Stoff	T_k	T_s	$10^6 T_s : T_k$	w	b	λ_1	λ_2	λ	$\pm$
Äthylbromid	499	311	623	1·328	57	14·3	20·3	21·5	+ 1·2
Methyljodid	528	315	596	1·297	48	14·5	21·2	20·8	− 0·4
Schwefelkohlenstoff	550	319	580	1·35	48·2	14·2	20·5	20·4	− 0·1
Diäthylamin	495	329	564	1·368	89	13·3	18·7	20·2	+ 1·5
Brom	575	332	577	1·29	42·1	15·3	22·1	21·7	− 0·4
Chloroform	533	334	626	1·33	61·55	14·3	20·3	21·0	+ 0·7
Äthyljodid	554	345	622	1·315	64	14·1	20·4	21·2	+ 0·8
Tetrachlorkohlenstoff	556	350	629	1·33	44	13·9	19·9	20·5	+ 0·6
Benzol	562	353	628	1·32	72·79	14·1	20·3	20·8	+ 0·5
Fluorbenzol	563	359	637	1·338	76·86	14·7	20·6	21·1	+ 0·5
Propionitril	560	370	660	1·351	57	14·4	20·1	20·0	− 0·1
Toluol	594	384	646	1·397	88	13·9	19·8	20·8	+ 1·0
Chlorbenzol	632	405	640	1·342	86·02	14·1	19·8	20·6	+ 0·8
p-Xylol	—	410	—	1·333	104	13·7	19·5	21·0	+ 1·5
m-Xylol	—	412	—					20·9	+ 1·4
o-Xylol	—	414	—						
Brombenzol	670	429	640	1·343	90·99	14·1	19·5	20·3	+ 0·8
Jodbenzol	721	462	640	1·342	100	14·1	19·8	20·5	+ 0·7
Benzolnitril	699	464	663	1·369	90	14·0	19·4	19·5	+ 0·1

Minimum $\left(10^3 \frac{T_s}{T_k}\right)$ 580. Maximum 644. Mittelwert 637.

Tabelle 8a.

Theoretische Berechnung der Verdampfungswärme beim Siedepunkte für assoziierende Flüssigkeiten.

Stoff	T_k	T_s	$10^2\, T_s : T_k$	w	b	λ_1	λ_2	λ	$\pm$
Äthyläther	467	308	639	1·356	78·6	13·5	19·1	20·3	+ 1·2
Hexan	508	341	671	1·377	102·7	13·3	18·5	20·2	+ 1·7
Heptan	540	371	687	1·397	118	13·1	18·1	19·9	+ 1·8
Oktan	569	398	699	1·413	132·77	13·1	18·0	20·3	+ 2·3
Propylbenzol	639	430	673	1·378	119	13·3	18·5	20·8	+ 2·3
Dekan	603	433	718	1·44	160	12·3	16·8	19·3	+ 3·1
Methylformiat	487	305	626	1·326	47·5	13·6	19·7	22·3	+ 2·6
Äthylformiat	508	327	643	1·345	62·5	14·3	19·9	22·2	+ 2·3
Äthylacetat	523	350	669	1·366	77·85	13·8	19·9	22·7	+ 2·8
Methylpropionat	528	352	666	1·369	78	14·0	19·3	22·3	+ 3·0
Propylformiat	538	352	654	1·356	78	13·9	19·5	22·2	+ 2·7
Methyl-*i*-butyrat	540	365	677	1·381	93	13·8	18·5	21·4	+ 2·9
Äthylpropionat	546	372	663	1·381	93	13·7	18·9	22·1	+ 3·2
Propylacetat	549	375	683	1·381	99·15	13·4	18·5	22·2	+ 3·7
Methyl-*i*-butyrat	553	383	692	1·405	108	13·0	17·9	21·4	+ 3·5
Butylacetat	579	389	671	1·393	108	13·1	18·1	21·6	+ 3·5
Butylacetat	569	397	697	1·397	108	13·1	18·1	21·6	+ 3·5
Propionsäure	612	414	676	1·361	62·5	14·1	19·6	23·3	+ 3·7
Methylalkohol	513	339	660	1·33	32·69	15·6	21·6	24·9	+ 3·3
Äthylalkohol	516	351	680	1·316	47·6	15·0	21·3	26·9	+ 5·6
Propylalkohol	537	362	674	1·3	62·5	14·6	21·2	26·3	+ 5·1

Minimum $\left(10^3 \frac{T_s}{T_k}\right)$ 626. Maximum 718. Mittelwert 674.

Tabelle 8b. Theoretische Berechnung der Verdampfungswärme beim Siedepunkte für tief siedende Stoffe.

Stoff	Formel	T_s	w	b	λ_1	λ_2	λ	$\pm$
Stickstoff	N_2	77·5	1·313	26·78	13·2	19·2	17·6	— 1·6
Argon	A	86	1·28	22·2	13·9	20·9	17·0	— 3·9
Sauerstoff	O_2	90·6	1·291	21·7	14·0	20·8	18·3	— 2·5
Chlorwasserstoff . .	HCl	189	1·284	22	16·2	22·3	19·0	— 3·3
Bromwasserstoff .	HBr	203	1·263	25·1	15·1	22·6	19·5	— 3·1
Schwefelwasserstoff	H_2S	212	1·267	25	15·6	22·6	21·2	— 1·4
Jodwasserstoff . .	HJ	236	1·263	32	14·9	22·4	18·4	— 4·0
Chlor	Cl	239	1·274	36·06	15·4	22·3	20·4	— 1·9

Tabelle 8c. Theoretische Berechnung der Verdampfungswärme für ein und denselben Stoff bei verschiedenen Temperaturen.

Stoff	T	P	w	λ_1	λ_2	λ	$\pm$
Wasser	273	0·006	1·21	27·7	37·1	40·0	2·9
H_2O	323	0·12	1·224	22·0	30·8	31·9	1·1
$b = 14·89$	373	1	1·261	17·8	25·5	25·9	0·4
	423	4·7	1·319	14·6	20·8	21·3	0·5
	473	14·7	1·413	12·1	16·9	17·7	0·8
Methylalkohol	273	0·39	1·233	22·5	31·0	33·9	2·9
$CH_3(OH)$	323	0·534	1·305	16·9	23·4	27·2	3·8
$b = 32·69$	333	0·82	1·323	15·9	22·0	25·9	3·9
	373	3·45	1·398	13·1	18·1	21·1	3
	423	13·6	1·537	9·9	13·0	15·6	2·6
	473	39·2	1·805	7·3	9·6	10·3	0·7
Äthylalkohol	273	0·167	1·199	23·6	33·5	39·2	5·7
$C_2H_5(OH)$	343	0·712	1·299	15·7	22·3	28·1	5·8
$b = 47·5$	351	1	1·316	15·0	21·3	27·1	5·8
Äthyläther	273	0·243	1·28	16·6	23·7	25·3	1·6
$(C_2H_5)_2O$	308	1	1·356	13·5	19·1	20·3	1·2
$b = 78·6$	394	10	1·638	8·3	11·4	11·8	0·4
Benzol	343	0·72	1·304	14·9	21·4	22·0	0·6
C_6H_6	353	1	1·32	14·1	20·3	20·8	0·5
$b = 72·79$	363	1·337	1·3375	13·5	19·4	20·1	0·7
Schwefelkohlenstoff CS_2	273	0·169	1·225	18·2	27·0	26·4	—0·6
$b = 48·2$	319	1	1·35	14·2	20·5	20·4	—0·1
Chloroform							
$CHCl_3$	273	0·08	1·230	20·1	28·7	29·3	0·6
$b = 61·55$	334	1	1·33	14·3	20·3	21·0	0·7
Chlor Cl	239·5	1	1·276	15·1	22·3	20·4	—1·9
$b = 36$	251	1·66	1·3	14·0	20·6	19·0	—1·6
	281	4·6	1·373	12·0	17·3	15·8	—1·5

3. Die assoziierten (ionisierten) und hochmolekularen Flüssigkeiten ergeben bedeutende Abweichungen, und zwar immer im Sinne der Vergrösserung. Das erklärt sich aber sehr leicht, da die bei der Verdampfung stattfindende Zerspaltung der assoziierten Molekeln mit einem bedeutenden Wärmeverbrauch verbunden ist. Diese Abweichungen zeigen noch folgende Regelmässigkeiten:

a) Alle Ester geben ungefähr dieselbe Abweichung — 3.

b) Je stärker die Assoziation, um so grösser ist die Abweichung: die Alkohole weichen mehr ab, als die Säuren, die Säuren mehr als die Ester, die Ester mehr als die hochmolekularen Kohlenwasserstoffe, Äthylalkohol mehr als Methylalkohol usw.

c) Der Abweichung von λ im Sinne der Vergrösserung entspricht auch die Abweichung der reduzierten Siedetemperatur im Sinne der Vergrösserung.

Für nicht assoziierte Flüssigkeiten (Tabelle 8) ist der Mittelwert von $\frac{T_s}{T_k}$ 0·637, für assoziierte aber 0·674.

d) Die hochmolekularen Kohlenwasserstoffe verhalten sich in beiden Hinsichten — in bezug auf λ und $\frac{T_s}{T_k}$ — wie assoziierte Verbindungen, und zwar um so mehr, je mehr Radikale in die Molekel hineinkommen.

4. Die tiefsiedenden Stoffe geben bedeutende Abweichungen immer im Sinne der Verkleinerung von $\frac{\lambda_s}{T_s}$.

Diese Abweichungen sind aber auf die Quantenwirkung zurückzuführen[1]).

5. Wenn wir für einen und denselben Stoff λ_s und λ bei verschiedenen Temperaturen vergleichen, so finden wir, dass ungefähr bis zur Mitte zwischen T_s und T_k die Formel (12a) den Zusammenhang zwischen λ und T sehr gut darstellt.

Das alles gibt uns hinreichenden Grund, die Formel (12a) bei Verwendung unserer b und C, als geeignet für die theoretische Berechnung der Verdampfungswärme anzusehen.

Wir sehen darin eine Bestätigung unserer Annahme über die Anwendbarkeit der van der Waalsschen Gleichung auf die Flüssigkeiten, wie auch eine Bestätigung unserer Methode für die Berechnung von b und C.

---

[1]) Siehe z. B. Simon, Zeitschr. f. Physik **16**, 198 (1923).

Zum Schluss noch eine Bemerkung in bezug auf die Troutonsche Regel. Nehmen wir beim Siedepunkte durchschnittlich $w = \frac{4}{3}$ an, so ergibt die Stephansche Formel:

$$\frac{\lambda_s}{T_s} = 4{\cdot}57 \log 246 + 4{\cdot}57 \log \frac{T_s}{b} + 5{\cdot}94 \approx 17 + 4{\cdot}57 \log \frac{T_s}{b}.$$

Da für die bekannten Stoffe die Grösse $\frac{T_s}{b}$ zwischen 4 und 25 schwankt, so bekommen wir $\frac{\lambda_s}{T_s} \approx 20$ bis 23·5 und durchschnittlich $\frac{\lambda_s}{T_s} = 22$; das ist eben die Troutonsche Regel.

Schreiben wir jetzt

$$\frac{\lambda_s}{T_s} = 4{\cdot}57 \log \frac{3RT_{rs}}{b} \frac{a}{Rb} + 5{\cdot}94 = 5{\cdot}94 + 4{\cdot}57 \log 3\,T_{rs} + 4{\cdot}57 \log \frac{a}{b^2}$$

(T_{rs} ist die relative Siedetemperatur), so sehen wir, dass, sogar wenn der Siedepunkt ein ganz genau korrespondierender Zustand und darum T_{rs} genau dasselbe für alle Stoffe wäre, doch $\frac{\lambda_s}{T_s}$ nicht genau denselben Wert für alle Stoffe haben würde, da $\frac{a}{b^2}$ ganz verschieden ist.

Zusammenfassung.

1. Es wird aus der van der Waalsschen Zustandsgleichung die Existenz einer Wärmeausdehnungskonstante abgeleitet und auf Grund experimenteller Angaben ungefähr bestätigt.

2. Es werden die Siedevolumina der Berechnung von b und a zugrunde gelegt; es erweist sich dabei, dass diese Werte für a und b ganz andere sind als diejenigen, welche aus den kritischen Daten berechnet sind.

3. Es werden auf Grund dieser berechneten b und der experimentellen Angaben über die Wärmeausdehnung für eine Reihe von Stoffen die einer Anzahl reduzierter Volumina entsprechenden Werte der reduzierten Temperaturen bestimmt; es erweist sich, dass diese Temperaturen ziemlich genau der Wärmeausdehnung des idealen van der Waalsschen Körpers entsprechen. Es wird bewiesen, dass bei Anwendung unserer b die Siedevolumina der Forderung des Korrespondenzgesetzes entsprechen.

4. Es wird eine von den kritischen Daten ganz unabhängige reduzierte (relative) Zustandsgleichung formuliert.

5. Es wird halb empirisch eine, der Wärmeausdehnung des idealen van der Waalsschen Körpers entsprechende Gleichung formuliert. Diese Gleichung wird auf Grund des experimentellen Materials über Wärmeausdehnung bis unmittelbar zum kritischen Punkte genauer Prüfung unterzogen. Es erweist sich, dass, abgesehen von der Assoziation, diese Gleichung sich gut bestätigt.

6. Diese Gleichung wird dann der genaueren Bestimmung von a, b, C zugrunde gelegt.

7. Auf Grund dieser b und C werden die Gleichungen der Verdampfungswärme mit den experimentellen Werten verglichen, die sich nun, abgesehen von Assoziation, durch die Stephansche Gleichung gut wiedergeben lassen.

Wir möchten an dieser Stelle den Herren Dr. F. Simon und Dr. G. Schwab für ihren Rat bei der Abfassung dieser Arbeit unsern herzlichsten Dank ausdrücken.

Erwiderung

auf die Bemerkungen des Herrn M. Siegbahn zu der Arbeit

Röntgenographisch-chemische Untersuchungen.

Von

Hugo Stintzing.

(Eingegangen am 29. 4. 24.)

Ehe Verfasser in einer (S. 174ff.) angekündigten Arbeit über sein Glühkathodenverfahren im einzelnen die Fragen des Herrn Siegbahn beantworten wird, möchte er hier kurz bemerken:

Verf. würde es sehr bedauern, wenn er durch seine Ausführungen jemanden entmutigt hätte oder den Stand der Röntgentechnik oder gar die Arbeiten der Siegbahnschen Schule herabgesetzt sehen sollte. Es sollte vielmehr auf einen Mangel in der Literatur hingewiesen und diesem nach Möglichkeit in dem eigenen Falle abgeholfen werden. Inzwischen hat uns Herr Siegbahn mit seiner ausführlichen Monographie das langersehnte Geschenk selber gebracht.

Nachdem aber Herr Siegbahn die negativen Feststellungen des Verfassers in den Vordergrund seiner Besprechungen gestellt hat, könnte allerdings ein entmutigender Eindruck entstehen. Um diese gewiss von beiden Seiten nicht gewollte Wirkung zu vermeiden, sei es dem Verfasser gestattet, die positiven Ergebnisse hier erneut zusammenzufassen:

1. Es wurde eine grössere Anzahl von Verbesserungen und Neuerungen an Glühkathodenröhren (Verschiebung der Antikathode unter Vakuum, doppelte Schliffe, Warmwasserkittung u. a.) angegeben, die

gerade für den chemischen Bedarf sehr grosse Erleichterungen darstellen.

2. Es wurde ein spezielles Röntgenverfahren mit Glühkathodenbetrieb bei Verzweigung der Entladung auf Röhre und parallel geschaltete Kugelfunkenstrecke beschrieben. Diese dient also als wesentlicher Betriebsteil und nicht als Messinstrument. Die Mittel zur Durchführung dieses Verfahrens unter allen Umständen wurden in aller Schärfe gegeben.

3. Die Erzeugung der charakteristischen Röntgenstrahlen nach obiger Methode gelingt auch bei relativ niedrigem Vakuum. Gerade diese Tatsache stellt eine grosse Erleichterung für alle diejenigen dar, die, wie Verfasser, chemische Systeme im Vakuum der Röhre haben müssen oder auch auf teuere Kühlmittel verzichten müssen.

Dabei will der Verfasser hier die Frage noch offen lassen, ob die Erscheinungen, die einwandfrei festgestellt sind, wirklich auf ungenügende Gasfreiheit der Röhre zurückgeführt werden dürfen. Sicher ist dies nur einer von den zahlreichen angeführten Begleitumständen. Zudem geben die von Siegbahn anscheinend allein verwendeten Molekularpumpen kein Hochvakuum, während dies die Quecksilberdampfpumpen wenigstens können. Verfasser wollte aber gerade unabhängig von dem Gasgehalt sein und doch den Vorzug der Glühkathoden: hohe Sekundärstromstärke ausnutzen, was auch vollkommen gelang.

Nach den Schlussworten des Herrn Siegbahn könnte es sich wirklich um Misserfolge bei den Versuchen des Verfassers handeln, indem es den Anschein hat, als benötige Verfasser nach seiner Methode die gleiche Zeit in Stunden, die Herr Siegbahn in Minuten braucht. Abgesehen davon, dass derartige Rekordziffern nur sehr bedingten Wert haben, indem die Voraussetzungen für die Versuche an verschiedenen Orten fast immer verschieden sein werden, ist es Herrn Siegbahn anscheinend entgangen, dass Verfasser bei dem zweimal genau vermerkten Versuch 367 nur eine Stunde angibt statt 6 Stunden bei dem genau gleichen Vorversuch. Auch diese Zahl stellt lediglich ein zufälliges Versuchsdatum, keinesfalls aber eine Minimalzeit dar. Als eine für analytische Zwecke geeignete Belichtungszeit hat Herr Siegbahn selber[1]) 2 Stunden angegeben. Dabei ist der Strahlenweg in dem angezogenen Falle nur etwa halb so weit, wie in dem jetzt in 2 Minuten erreichten Falle. Es wäre daher interessant zu erfahren,

[1]) Zeitschr. f. Physik **4**, 61, 65 (1921).

welchen Umständen der jetzige Fortschritt zu verdanken ist. Sollen vergleichende Angaben dieser Art überhaupt einer wissenschaftlichen Nachprüfung zugänglich sein, so dürfen auch die kleinsten Nebenumstände nicht unberücksichtigt bleiben, so hier die quantitative analytische Zusammensetzung des Antikathodenkupfers, die Empfindlichkeit der Platten, Dicke des Aluminiumfensters usw. Bei der quantitativen Analyse kommen im übrigen ganz andere Gesichtspunkte für die Bemessung der Strahlungsintensität zu dem der kürzesten Zeit hinzu.

Bücherschau.

Abhandlungen über die Brownsche Bewegung und verwandte Erscheinungen von M. v. Smoluchowski. Herausgegeben von R. Fürth, Prag. Ostwalds Klassiker der exakten Wissenschaften Nr. 207. Akadem. Verlagsgesellschaft, Leipzig 1923.

Mit diesem Band ist der bekannten Sammlung ein heute sehr wertvoller Zuwachs zu Teil geworden. Die Originalarbeiten Smoluchowskis, die teils in Prag, teils in Wien und nur vereinzelt in deutschen Zeitschriften veröffentlicht wurden, sind nur mit Mühe zugänglich; deshalb ist diese Zusammenfassung von sieben solcher Arbeiten in einem relativ leicht erschwinglichen Bande zu begrüssen. Des Verfassers Resultate sind ja Allgemeingut der Wissenschaft geworden und nicht ihretwegen allein wird man sich des Studiums dieses Büchleins unterziehen. Was es so reizvoll macht, ist die ungemein scharfsinnige Art, mit der der Verfasser an die Probleme herangeht und die für den Interessierten fast einen künstlerischen Genuss bereitet.

Der Inhalt betrifft fast ausschliesslich statistische Aufgaben, deren Lösung in eleganter Weise erfolgt und deren Resultate immer wertvoll, zum Teil grundlegend für unsere neuere Molekulartheorie geworden sind. Der Herausgeber, der eigentliche Nachfolger und Verwalter des geistigen Erbes Smoluchowskis, hat sich der Mühe unterzogen, durch eine grosse Anzahl von Anmerkungen die in den Originalarbeiten vorhandenen Lücken auszufüllen, in einer Weise, die die eigene Arbeit an diesen Dingen erkennen lässt. Das Buch ist für den Molekularstatistiker wohl unentbehrlich.

K. Bennewitz.

Solubility by Joel H. Hildebrand, Amer. Chem. Soc. Monograph series). 206 Seiten. The Chemical Catalog Co., New York 1924.

Dieser Band der bereits vorteilhaft bekannten Monographiensammlung enthält einen kurzen Abriss der Beziehungen der Löslichkeit wesentlich in thermodynamischer Hinsicht; im ersten Teil wird die Theorie diskutiert, sodann folgen Anwendungen. Die knappe, jedoch klare Darstellung wird jeweils durch Beispiele illustriert und stützt sich auf den von T. N. Lewis begründeten Begriff der „Fugazität" und den der „Aktivität", welcher ja gegenwärtig auch von nichtamerikanischen Autoren vielfach benutzt wird. Stellenweise werden die tatsächlichen Ergebnisse hinsichtlich ihrer chemischen Deutung diskutiert; diese Partien scheinen dem Berichterstatter weniger als die anderen geglückt zu sein, da sie nicht frei sind von einer gewissen Einseitigkeit der Auffassung. *C. D.*